



**Sara Margarida Baía
Barros**

**Caracterização de Membranas Microporosas de
Titanossilicatos por Permeação de um Gás Puro**



**Sara Margarida Baía
Barros**

**Caracterização de Membranas Microporosas de
Titanossilicatos por Permeação de um Gás Puro**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Carlos Manuel Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri

Presidente

Professor José Joaquim Costa Cruz Pinto

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Carlos Manuel Silva

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Carlos Adolfo Grande

Investigador Auxiliar da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

palavras-chave

Membrana Microporosa, Titanissilicato, Zeólito, ETS-10, AM-3, Permeação a Temperatura Programada, Modelação, Permeância.

resumo

Nos últimos anos, as membranas inorgânicas microporosas têm vindo a ganhar cada vez mais interesse na comunidade científica, devido às vantagens que apresentam em relação às poliméricas. Neste âmbito, o Laboratório Associado CICECO, sediado na Universidade de Aveiro, tem desenvolvido investigação intensiva na preparação de novas membranas microporosas de titanossilicatos, particularmente de ETS-10 e AM-3. Todavia, os processos de síntese baseiam-se em métodos de tentativa e erro, ou seja, depois de preparadas, as membranas são caracterizadas para se optimizarem as condições de síntese até completa eliminação dos seus defeitos. Neste trabalho pretendeu-se caracterizar dinamicamente algumas membranas de ETS-10 e AM-3 por ensaios de permeação com azoto gasoso. Efectuaram-se testes a temperatura fixa e a temperatura programada para diferentes quedas de pressão transmembrana. Os primeiros permitiram detectar a presença de macro e mesodefeitos e confirmar as propriedades hidrofílicas dos cristais. As experiências a temperatura programada possibilitaram discriminar os mecanismos responsáveis pelo transporte de massa na membrana. Assim, constatou-se a ausência de fluxo viscoso e de difusão gasosa activada, tendo-se identificado as contribuições de Knudsen e de difusão superficial. A modelação da permeância do ETS-10 em função da temperatura confirmou estes resultados e forneceu um desvio absoluto médio de apenas 0.88%.

keywords

Microporous Membranes, Titanosilicate, Zeolite, ETS-10, AM-3, Temperature Programmed Permeation, Modelling, Permeance.

abstract

Microporous inorganic membranes have been increasingly studied during last few years, due to their advantages in comparison with the polymeric ones. ETS-10 and AM-3 titanossilicate microporous membranes have been synthesised in the Associated Laboratory CICECO at University of Aveiro. The process is based on a trial and error method, i.e. once prepared, the membranes are characterized and the preparation conditions subsequently optimized until total elimination of defects. In this work the dynamic characterization of microporous ETS-10 and AM-3 membranes has been carried out by measuring pure nitrogen permeation. Fixed temperature and programmed temperature experiments were performed at several transmembrane pressure drops. The first ones allowed us to identify the presence of rough defects in the membrane and to confirm the hydrophilic properties of these crystals. The temperature programmed assays supplied information about the mass transport mechanisms involved. Accordingly, viscous and activated gaseous diffusion were absent and both adsorption and Knudsen contributions have been found. The modeling of the ETS-10 membrane permeance confirmed such findings, and gave rise to an average absolute deviation of only 0.88%.

Índice

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	v
Nomenclatura.....	vi
1. Introdução.....	1
1. 1. Objectivo do trabalho.....	1
1. 2. Estrutura da dissertação	2
2. Fundamentos Teóricos	3
2. 1. Introdução	3
2. 2. Membranas inorgânicas	10
3. Mecanismos de Transporte.....	15
3. 1. Mecanismos de transporte de gases puros	15
3.1.1. Fluxo viscoso.....	15
3.1.2. Difusão de Knudsen	16
3.1.3. Transporte em materiais microporosos	17
3. 1. 3. 1. Difusão superficial.....	18
3. 1. 3. 2. Difusão gasosa activada	20
3.1.4. Comportamento da permeância de um gás puro com a temperatura	21
3.1.5. Comportamento da permeância de um gás puro com a pressão	22
4. Parte Experimental.....	25
4. 1. Instalação experimental	26
4. 2. Permeação a temperatura fixa.....	30
4. 3. Permeação a temperatura programada	31
4. 4. Tratamento de resultados	33

5. Discussão de Resultados.....	35
5. 1. Permeação a temperatura fixa.....	35
5. 2. Permeação a temperatura programada	40
6. Conclusões	45
7. Bibliografia.....	47
Anexo: Programa em Matlab	51

Lista de Figuras

Figura 2. 1 – Representação esquemática de um módulo de membranas.	3
Figura 2. 2 – Diferentes tipos de membranas simétricas e assimétricas.	5
Figura 2. 3 – Membrana porosa (a), membrana densa (b) e membrana com selectores (c). 5	
Figura 2. 4 – Classificação das membranas por famílias, destacando-se os titanossilicatos estudados neste trabalho.	13
Figura 2. 5 – Estruturas cristalinas dos titanossilicatos, a) ETS-10 e b) AM-3.	14
Figura 3. 1 – Ilustração do fluxo viscoso ao longo do poro da membrana.....	16
Figura 3. 2 – Ilustração da difusão de Knudsen ao longo do poro da membrana.	17
Figura 3. 3 – Ilustração da difusão superficial ao longo do poro da membrana.....	19
Figura 3. 4 – Ilustração da difusão gasosa activada ao longo do poro da membrana.	21
Figura 3. 5 – Variação qualitativa da permeância com a temperatura, de um gás puro pouco adsorvível (a) e de um gás puro adsorvível (b).....	21
Figura 3. 6 – Variação qualitativa da permeância com a pressão, no caso de difusão de Knudsen, fluxo gasoso activado, difusão superficial com comportamento de Henry (a) e fluxo viscoso (b).	23
Figura 4. 1 – Instalação experimental utilizada: unidade com elementos da instalação, forno, controlador de temperatura (TC) e sistema de aquisição de dados (SA).....	26
Figura 4. 2 – Módulo em aço inoxidável que aloja a membrana.	27
Figura 4. 3 – Forno eléctrico (a) com o respectivo pormenor do interior escavado com a forma do módulo (b) e controlador e medidor de temperatura (c).	27
Figura 4. 4 – Esquema do módulo utilizado para as experiências de permeação.	28
Figura 4. 5 – Representação esquemática da instalação utilizada nos ensaios de permeação.....	29
Figura 4. 6 – Interior da unidade que agrupa diferentes componentes da instalação, com BPR, MFC, MFM e PT.	29
Figura 4. 7 – Sistema experimental para a medição da permeância de N ₂ puro, onde se mostram as respectivas válvulas abertas (verde) e fechadas (vermelho).	30
Figura 4. 8 – Sistema experimental para medição de permeância de N ₂ puro a temperatura programada, com respectivas válvulas abertas (verde) e fechadas (vermelho).....	32

Figura 5. 1 – Fluxo de permeação de N ₂ em função da diferença de pressão transmembranar a 25°C para a membrana de ETS-10-1.	36
Figura 5. 2 – Fluxo de permeação do N ₂ em função da diferença de pressão transmembranar para a membrana de ETS-10-2..	37
Figura 5. 3 – Fluxos de permeação do N ₂ em função da diferença de pressão transmembranar para a membrana de AM-3-1 a 25 °C, antes (*) e depois do ciclo aquecimento/arrefecimento..	37
Figura 5. 4 – Fluxo de permeação do N ₂ em função da diferença de pressão transmembranar para a membrana de AM-3-2 a diferentes temperaturas.....	38
Figura 5. 5 – Fluxo de permeação do N ₂ em função da diferença de pressão transmembranar para a membrana de AM-3-3 a diferentes temperaturas.....	39
Figura 5. 6 – Fluxo de permeação do N ₂ em função da diferença de pressão transmembranar para a membrana de AM-3-4 a diferentes temperaturas.....	39
Figura 5. 7 – Fluxo de permeação do N ₂ em função da diferença de pressão transmembranar para as membranas de AM-3-2 e AM-3-4 a 25°C, antes e depois do ciclo de aquecimento/arrefecimento.....	40
Figura 5. 8 – Permeância do N ₂ em função da temperatura para a membrana ETS-10-2 a diferentes pressões.....	41
Figura 5. 9 – Permeância do N ₂ em função da temperatura para a membrana AM-3-2 a diferentes pressões.....	42
Figura 5. 10 – Permeância do N ₂ em função da diferença de pressão transmembranar para a membrana AM-3-2 a diferentes temperaturas.	42
Figura 5. 11 – Permeância do N ₂ em função da temperatura para a membrana ETS-10-2 e respectiva modelação.....	43

Lista de Tabelas

Tabela 2. 1 – Processos de separação por membranas, estados físicos das fases envolvidas e forças directrizes.	7
Tabela 2. 2 – Classificação das membranas inorgânicas.	11
Tabela 4. 1 – Dimensões dos poros das membranas de ETS-10 e AM-3.	25
Tabela 4. 2 – Membranas estudadas e respectivas dimensões.	26
Tabela 4. 3 – Experiências de permeação a temperatura fixa realizadas com cada uma das membranas estudadas.	31
Tabela 4. 4 – Condições de operação das experiências de permeação a temperatura programada realizadas com cada uma das membranas de ETS-10, com respectivas diferenças de pressão e caudais mássicos de alimentação utilizados.	32
Tabela 4. 5 – Condições de operação das experiências de permeação a temperatura programada realizadas com cada uma das membranas de AM-3, com respectivas diferenças de pressão e caudais mássicos de alimentação utilizados.	32
Tabela 5. 1 – Valores de permeância obtidos em cada temperatura para cada uma das membranas estudadas.	35
Tabela 5. 2 – Parâmetros otimizados para membranas onde não foi detectada adsorção.	43

Nomenclatura

Símbolo	Descrição	Unidades
B_c	Mobilidade	(mol.m ² /J.s)
c	Concentração	(mol/m ³)
D	Difusividade	(m ² /s)
\mathcal{D}	Difusividade de Maxwell-Steffan	(m ² /s)
D_c	Difusividade intrínseca	(m ² /s)
d_p	Diâmetro do poro	(m)
E_D	Energia de activação	(J/mol)
G	Gás	
g	Factor geométrico	
ΔH_a	Calor de adsorção	(J/mol)
K	Constante de equilíbrio de adsorção	(Pa ⁻¹)
L	Líquido	
l_M	Espessura da membrana	(m)
M	Massa molecular	(g/mol)
N	Fluxo molar	(mol/m ² .s)
P	Pressão	(Pa)
\bar{P}	Pressão média	(Pa)
P_M	Permeabilidade	(mol.m/m ² .s.Pa)
Q	Caudal	(mol/s)
q	Concentração de espécies no sólido	(mol/m ³)
R	Constante dos gases	(J/mol.K)
r_p	Raio do poro	(m)
S	Área	(m ²)
T	Temperatura	(K, °C)
u	Velocidade média de difusão	(m/s)
V	Volume	(m ³)
x	Fracção molar na alimentação	
y	Fracção molar no permeado	
Z	Número de sítios de adsorção adjacentes	

z	Constante espacial	(m)
<u>Letras Gregas</u>		
α^*	Selectividade ideal	
α	Selectividade ou factor de separação	
ε	Porosidade	
η	Viscosidade dinâmica	(Pa.s)
θ	Fracção de adsorção	
λ	Livre percurso de difusão médio	(m)
μ	Potencial químico	(J/mol)
Π	Permeância	(mol/m ² .s.Pa)
ρ	Massa volúmica	(kg/m ³)
τ	Tortuosidade	
<u>Índices e Expoentes</u>		
exp	Experimental	
F	Alimentação	
g	Difusão gasosa activada	
i, j	Componente i e j	
K_n	Knudsen	
P	Permeado	
ref	Referência	
s	Superficial	
sat	Saturação	
tot	Total	
v	Fluxo viscoso	
0	Estado padrão	

1. Introdução

Os processos de separação de membranas estão presentes em grande parte das nossas actividades diárias. Esses processos têm aplicação a nível industrial, como na indústria química, farmacêutica, alimentar, metalúrgica, da pasta e do papel, entre outras, mas também funcionam no interior do corpo humano, por exemplo, no balanço de electrólitos no sangue.

Com algumas vantagens em relação a outros métodos de separação, as membranas têm a capacidade de distinguir moléculas pelo seu tamanho, forma, estrutura química e afinidade, pelo que, uma certa membrana pode ter uma selectividade muito elevada para determinado componente

Para além das membranas biológicas, que existem na natureza, também existem as membranas sintéticas, que podem ser orgânicas ou inorgânicas, que diferem principalmente na estrutura e funcionalidade e portanto possuem mecanismos de separação e aplicações diferentes. As membranas sintéticas podem ser feitas de diversos materiais o que lhes confere determinadas propriedades químicas, mecânicas e térmicas, bem como maior ou menor permeabilidade.

Durante a síntese das membranas podem surgir defeitos que vão adulterar a sua qualidade, sendo por isso necessário conhecer a sua quantidade e distribuição, para se poder proceder à optimização do procedimento de síntese por métodos de tentativa e erro. Os testes de permeação são um de entre vários métodos de caracterização existentes para esse fim, que permitem também determinar a selectividade da membrana para a mistura em causa. Estes testes permitem discriminar os mecanismos de transporte que ocorrem durante a permeação gasosa através dos microporos da membrana.

1. 1. Objectivo do trabalho

Com este trabalho pretende-se efectuar a caracterização dinâmica das novas membranas de ETS-10 e AM-3 sintetizadas no Laboratório Associado CICECO da Universidade de Aveiro. Os testes de permeação a temperatura fixa e a temperatura programada vão permitir avaliar a existência de defeitos formados durante a preparação da

membrana e também conhecer os mecanismos de transporte envolvidos na permeação. Com esta análise pode também otimizar-se o processo de síntese.

1. 2. Estrutura da dissertação

A presente dissertação está dividida em 6 capítulos.

No Capítulo 1 apresenta-se uma breve introdução ao tema desta dissertação e definem-se os seus objectivos.

O Capítulo 2 contém uma pequena revisão bibliográfica e os fundamentos teóricos deste trabalho. Foca definições relativas a membranas e apresenta as principais características dos zeólitos e dos titanossilicatos, nomeadamente, ETS-10 e AM-3. Finalmente, descreve-se o método de permeação de gases.

O Capítulo 3 concentra-se nos mecanismos de transporte que ocorrem em membranas microporosas. Descrevem-se as principais dependências da permeância e apresentam-se as equações que traduzem os fenómenos envolvidos. Este capítulo é fundamental para a interpretação dos resultados experimentais obtidos neste trabalho.

O Capítulo 4, parte experimental, inicia com a descrição da instalação utilizada para a medição de permeâncias, seguindo-se o procedimento experimental e o tratamento de resultados.

No Capítulo 5 discutem-se os resultados experimentais e a modelação efectuada. Coloca-se a ênfase na detecção dos defeitos das membranas e na identificação dos principais mecanismos de transporte responsáveis pela permeação.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões finais do trabalho.

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Introdução

Membrana é uma barreira selectiva que separa duas regiões de composição e/ou concentração diferentes e controla a transferência de massa entre elas [1,2].

Na figura 2.1 representa-se esquematicamente uma separação membranar, onde se mostra uma corrente de alimentação a ser dividida em duas outras correntes, o retido (parte da corrente que não permeia a membrana) e o permeado (parte da corrente de alimentação que atravessa a membrana), em que cada uma dessas correntes forma o produto final [3,4].

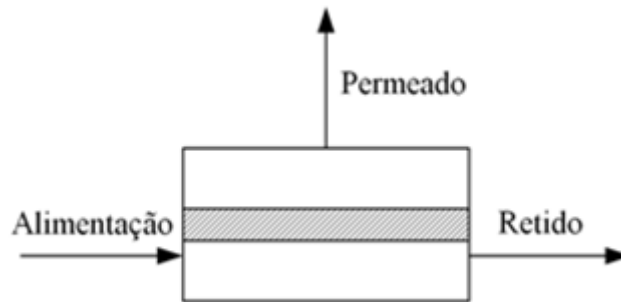


Figura 2.1 – Representação esquemática de um módulo de membranas.

O fluxo transmembranar da espécie i , N_i , é proporcional à força directriz transmembranar e inversamente proporcional à espessura da membrana e pode ser calculado através da expressão [2,5]:

$$N_i = \frac{P_{M,i}}{l_M} \times (\text{força directriz}) = \Pi_i \times (\text{força directriz}) \quad \text{eq. 2.1}$$

onde Π_i é a permeância do componente i na membrana, definida pelo quociente entre a sua permeabilidade, $P_{M,i}$, e a espessura da membrana, l_M .

Pode ser introduzida no módulo da figura 2.1 uma corrente de arrasto, líquida ou gasosa, que não permeia a membrana, servindo apenas para ajudar a remover o permeado e a aumentar a força directriz. Esta corrente de arrasto pode ser removida posteriormente [5,6].

Em termos gerais, numa separação selectiva, a membrana actua de modo passivo ou activo, separando componentes existentes nos estados físicos fases gasoso ou líquido,

através de uma força directriz, que pode ser o resultado de diferenças de pressão total, pressão parcial, concentração, temperatura ou potencial eléctrico [4,7].

Tipos de membranas.

As membranas podem ser divididas em dois grandes grupos: biológicas e sintéticas. Este último grupo pode subdividir-se em orgânicas (formadas por polímeros) e inorgânicas (p.ex., formadas por alumina e metais).

As membranas sintéticas podem ser classificadas em simétricas ou assimétricas (ver figura 2.2). As membranas simétricas são compostas por apenas um material, de uma única composição química e morfologia estrutural, isto é, há uma distribuição uniforme de poros e constituintes ao longo da sua extensão. A resistência à transferência de massa de uma destas membranas é determinada pela sua espessura, que quanto menor for, maior vai ser a permeação. São por vezes denominadas de isotrópicas. As membranas assimétricas são compostas por dois ou mais planos estruturais de diferentes morfologias e a dimensão dos poros varia ao longo da membrana. São formadas por uma estrutura base, normalmente macroporosa, que funciona como suporte e que não contribui para a separação. Depõe-se uma fina película da membrana propriamente dita, geralmente na superfície do suporte, mais ou menos densa, com grande capacidade de separação, que determina a permeabilidade da membrana assimétrica [6]. Estas membranas são também chamadas de anisotrópicas.

Segundo a IUPAC, as membranas podem ser microporosas, mesoporosas ou macroporosas, consoante a gama do diâmetro dos seus poros (d_p) [8,9]: microporos, $d_p < 2$ nm; mesoporos, $2 \text{ nm} < d_p < 50$ nm; macroporos, $d_p > 50$ nm

A escolha das características de cada membrana é feita consoante o objectivo específico das suas aplicações. Essas características estão dependentes dos tipos de materiais usados na sua preparação e na estrutura desejada. Segundo os princípios de separação e estrutura, as membranas podem distinguir-se em três tipos principais: porosas, densas ou não-porosas e membranas com selectores.

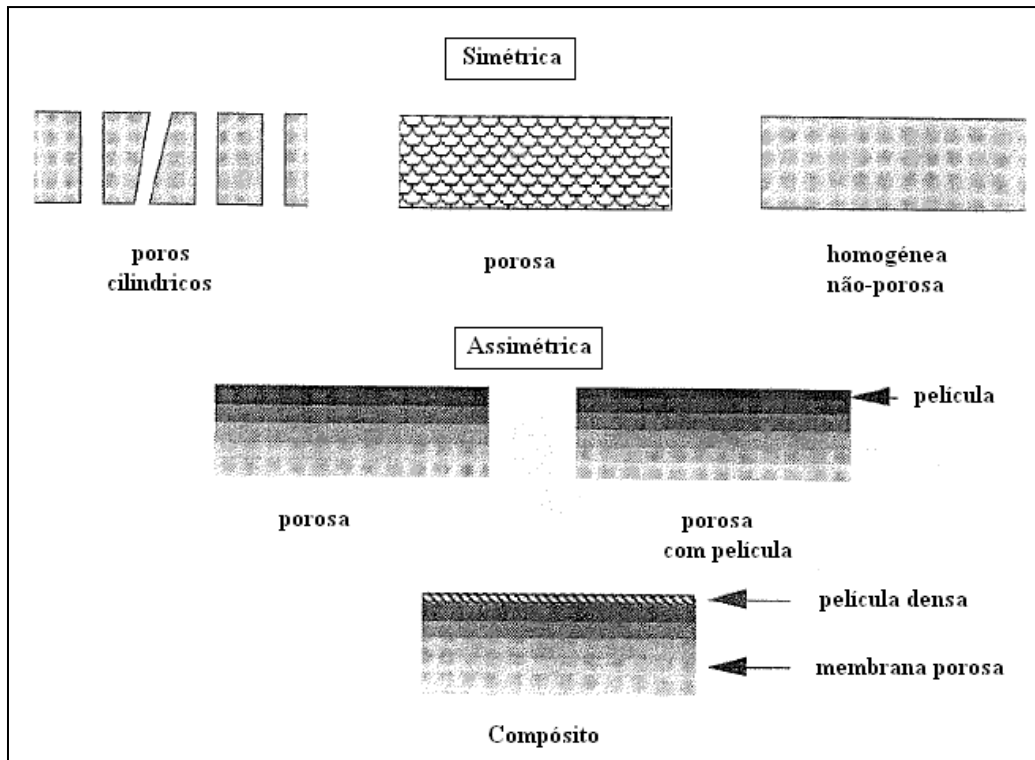


Figura 2. 2 – Diferentes tipos de membranas simétricas e assimétricas [4].

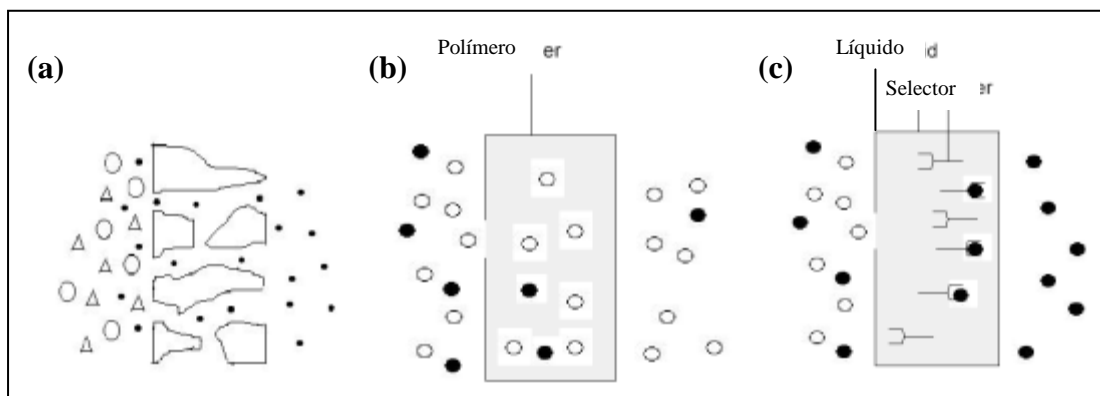


Figura 2. 3 – Membrana porosa (a), membrana densa (b) e membrana com selectores (c) [10].

As membranas porosas (figura 2.3.a) são, geralmente, usadas em microfiltração e ultrafiltração. O tamanho dos poros ($0.1\sim 10\mu\text{m}$) é o principal factor nas características da separação. As selectividades elevadas podem ser obtidas quando o tamanho das moléculas de soluto é maior que o dos poros da membrana [10]. Quanto às membranas densas ou não-porosa (figura 2.3.b), estas podem separar moléculas com o mesmo tamanho. Nas membranas densas o transporte é determinado por mecanismos de sorção e difusão, o que significa que os componentes são absorvidos pela membrana e depois difundem, devido à

força directriz vigente. A separação é devida às diferenças de difusividade e solubilidade, pelo que, há uma relação linear do fluxo molar com estas propriedades [2]. Estas membranas são usadas essencialmente para separações gasosas. Nas membranas de transporte com selectores (figura 2.3.c), um componente transporta a espécie desejada através da barreira. Esse componente apresenta uma afinidade específica com uma espécie ou classe de moléculas da alimentação, o que significa que pode conseguir-se uma selectividade muito elevada [10].

Processos de separação membranares.

Actualmente, os processos de separação de membranas são vastamente utilizados. Do ponto de vista económico, o desenvolvimento está entre os processos de membranas de primeira geração (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, electrodialise e diálise) e os de segunda geração (permeação gasosa, permeação de vapor, pervaporação e destilação com membranas) (ver tabela 2.1). Cada um destes processos é baseado em diferentes princípios e mecanismos de separação.

Nos processos de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, as membranas têm uma densidade crescente e diâmetro dos poros decrescente. A resistência hidrodinâmica aumenta e, conseqüentemente, a força directriz exigível para ocorrer a separação terá de ser mais elevada. Devido ao reduzido tamanho dos poros na nanofiltração e na osmose inversa, apenas se permeia o solvente [11].

Em permeação gasosa, de vapor e pervaporação, os solutos e os solventes podem ser permeados ou ficar retidos, estando dependente das solubilidades relativas e das difusividades na membrana [12].

Na diálise impõe-se uma diferença de concentrações numa membrana homogénea, frequentemente densa ou microporosa, enquanto numa electrodialise a força directriz imposta é uma diferença de potencial eléctrico.

Uma destilação membrana baseia-se na separação entre duas soluções aquosas, a temperaturas diferentes, com uma membrana porosa hidrofóbica. Devido à diferença de pressões parciais, há uma permeação através dos poros da membrana, da temperatura mais alta para a temperatura mais baixa.

Tabela 2. 1 – Processos de separação por membranas, estados físicos das fases envolvidas e forças directrizes [11].

Processo	Descrição	Fases	Força Directriz
Microfiltração	Separação de compostos orgânicos e poliméricos	L - L	ΔP
Ultrafiltração	Separação de compostos poliméricos de soluções aquosas	L - L	ΔP
Nanofiltração	Separação selectiva de material molecular de iões inorgânicos	L - L	ΔP
Osmose inversa	Passagem de um solvente através de uma membrana densa e permeável	L - L	ΔP
Permeação gasosa	Componente gasoso removido através de um gradiente de pressão	G - G	Δp
Pervaporação	Componentes de uma mistura são separados por vácuo	L - G	Δp
Díálise	Remoção selectiva de moléculas de baixo peso molecular de uma solução	L - L	Δc
Electrodíálise	Separação de electrólitos	L - L	ΔE

A tecnologia de membranas encontra-se ainda em desenvolvimento e, devido às vantagens apresentadas, pode ser usada num grande número de separações em muitas áreas industriais. É possível efectuar a separação em contínuo, com um baixo consumo de energia relativamente a outros métodos, sendo possível combiná-la com outros processos, originando os designados processos híbridos. As características das membranas e dos módulos são variáveis e facilmente ajustáveis às necessidades de cada processo, com separações levadas a cabo em condições moderadas e com uma tecnologia limpa. Este é um processo que permite passar de uma escala laboratorial de desenvolvimento, para uma escala ampliada de produção [4].

Apesar das muitas vantagens, os processos de membranas também apresentam alguns inconvenientes. Há possibilidade de entupimento da membrana devido à obstrução, que provoca uma redução do fluxo ao longo da operação e impõe a necessidade de limpezas frequentes. O tempo de vida da membrana e a selectividade são reduzidos e os factores de “*up-scaling*” são mais ou menos lineares. Os efeitos da temperatura e do pH na difusividade devem sempre ser considerados e as temperaturas e pressões atingidas

também, pois há o risco de fusão do material e de bloqueio dos poros. Em processos conduzidos por diferença de pressão total, a redução do fluxo por polarização da membrana é fortemente limitante.

Permeação de gás ou vapor. Selectividade. Selectividade ideal.

Uma vez que este trabalho foca as membranas para permeação gasosa, vamos destacar um pouco este processo dos restantes.

O modo como um sistema de membranas para separação de gases funciona, economicamente, é determinado por três parâmetros principais. O primeiro é a selectividade dos gases a separar, que afecta a percentagem do gás recuperado da alimentação. O segundo é a permeabilidade, que condiciona a produtividade e determina a área de membrana necessária. O terceiro parâmetro está relacionado com a estabilidade da membrana, que tem grande impacto nos custos de manutenção ou substituição do sistema de separação [13].

A determinação da permeabilidade gasosa de materiais sintetizados é extremamente importante, porque é uma análise que permite aferir a qualidade e medir a sua selectividade [9].

A selectividade ou factor de separação, $\alpha_{(i,j)}$, é o parâmetro que descreve a capacidade de determinada membrana separar dois componentes de uma mistura, em determinadas condições, e quantificar o enriquecimento de um componente depois de permear a membrana [14,15]. Define-se como o cociente da distribuição das moléculas i e j em fracções molares:

$$\alpha_{(i,j)} = \frac{\left(\frac{y_i}{x_i}\right)}{\left(\frac{y_j}{x_j}\right)} \quad \text{eq. 2.2}$$

onde x se refere à corrente de alimentação e y à de permeado. O valor de $\alpha_{(i,j)}$ é influenciado pela membrana e pelas condições de operação [5,6].

No caso de a separação de uma mistura binária ser realizada na ausência de filme, o fluxo de cada componente é dado por [5]:

$$N_i = \frac{P_{M,i}}{l_M} (x_i P_F - y_i P_P) \quad \text{eq. 2.3}$$

$$N_j = \frac{P_{M,j}}{l_M} (x_j P_F - y_j P_P) \quad \text{eq. 2.4}$$

onde as pressões da alimentação e do permeado são P_F e P_P , respectivamente. Se o gás de arrasto não for utilizado, como acontece neste trabalho experimental, a razão dos fluxos identifica-se com a razão das fracções y_i e y_j :

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{y_i}{y_j} = \frac{P_{M,i}(x_i P_F - y_i P_P)}{P_{M,j}(x_j P_F - y_j P_P)} \quad \text{eq. 2.5}$$

Se a pressão de permeado for desprezável em comparação com a da alimentação, tal que, $y_i P_P \ll x_i P_F$ e $y_j P_P \ll x_j P_F$, a equação anterior pode ser rearranjada e combinada de modo a obter-se a selectividade ideal, $\alpha_{(i,j)}^*$:

$$\alpha_{(i,j)}^* = \frac{P_{M,i}}{P_{M,j}} = \frac{\Pi_i}{\Pi_j} \quad \text{eq. 2.6}$$

Esta não deve ser confundida com a selectividade ou factor de separação da mistura. O valor de $\alpha_{(i,j)}^*$ é geralmente usado para prever a capacidade de separação da membrana, sendo directamente calculado a partir das permeâncias de gases puros em condições experimentais fixas, tais como à temperatura ambiente [5,14,16,17].

A título de exemplo, veja-se o caso particular de uma membrana mesoporosa, onde o processo de transporte é a difusão de Knudsen. Aqui, o factor de separação ideal vai coincidir com a raiz quadrada da razão das massas molares das moléculas a separar [15]:

$$\alpha_{(i,j)}^* = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}} \quad \text{eq. 2.7}$$

Vários factores fazem com que a selectividade da membrana se afaste do seu valor ideal. Por exemplo, as condições de pressão e temperatura e as não-idealidades inerentes à coexistências das moléculas em solução. Contudo os valores ideais teóricos dos sistemas, referenciados na literatura, permitem comparações úteis numa base equivalente, para dirigir ou guiar a procura de melhores materiais para membranas [6,13]. Importa insistir que, muito frequentemente, os factores de separação são influenciados não apenas pelas diferenças dos coeficientes de difusão das espécies na membrana, mas também por dissimilaridades na capacidade de sorção [16].

2. 2. Membranas inorgânicas

As principais vantagens das membranas inorgânicas em relação às poliméricas são a sua estabilidade térmica, química e mecânica, a sua resistência a grandes diferenças de pressão, o seu carácter inerte à degradação microbiológica e a sua relativa facilidade de activação catalítica. Apresentam resistência face a solventes e possibilidade de esterilização. Estas vantagens conferem às membranas inorgânicas um potencial para resolver problemas como os elevados custos de produção, fragilidade e uma baixa relação superfície/volume [3,18].

Na tabela 2.2 mostra-se uma classificação das membranas inorgânicas, considerando a sua natureza e as suas características mais importantes, nomeadamente a selectividade e a permeabilidade.

O facto de a maior parte das membranas possuírem poros de tamanho relativamente grande, cria uma dificuldade de atingir selectividades maiores. Também a nível industrial se torna complicado obter uma separação elevada porque ao aumentar a área permeável, aumenta a probabilidade de defeitos [3,8,18].

Apresentam-se de seguida algumas considerações breves relativas aos defeitos e à caracterização de membrana inorgânicas. Destacam-se também aspectos básicos fundamentais sobre zeólitos e titanossilicatos, dada a sua importância nesta dissertação.

Defeitos em membranas microporosas.

Poros intercristalinos ou defeitos na estrutura cristalina da membrana são fissuras que se abrem nos cristais (ou que resultam do seu crescimento não uniforme) e que têm um tamanho superior aos microporos. Durante a síntese dos cristais das membranas há a possibilidade de ocorrência de defeitos, que devem ser minorados o mais que possível, de maneira a se assegurar a qualidade da separação [8]. É essencial conhecer a quantidade de defeitos e a sua distribuição na membrana, para se poder otimizar o procedimento de preparação do material. Por outro lado, o conhecimento da distribuição destes defeitos pode inclusivamente vir a ser usado posteriormente na modelação precisa da permeação e rendimento da separação da membrana [7,8].

Tabela 2. 2 – Classificação das membranas inorgânicas [3].

Tipo de membrana	Material	Selectividade	Permeabilidade
Densas	Metálicas	Selectivas	Baixa ou moderada
	Electrólitos sólidos	Elevada	
Porosas	Macroporosas	Não selectiva	Elevada
	Mesoporosas	Baixa	Moderada ou elevada
	Microporosas	Muito elevada	Moderada

Caracterização de membranas inorgânicas.

Depois de terminada a síntese das membranas, estas são caracterizadas, de modo a conhecer a morfologia e o comportamento dinâmico, o que proporciona informação sobre a sua estrutura e sobre a presença e quantidade de defeitos. Esta informação é fulcral para se otimizar as condições de síntese. Alguns exemplos são:

- XRD – difracção de raios X – identifica a pureza e cristalinidade dos cristais obtidos, procedentes da síntese homogénea, e da camada de zeólitos presente na membrana. Permite também obter dados sobre a orientação preferencial dos cristais.
- DSC – usando um calorímetro diferencial de varrimento, é possível observar a temperatura de transição de fase e calcular a distribuição do tamanho dos poros.
- SEM – microscopia electrónica de varrimento – permite obter imagens da topografia da membrana e das suas secções transversais, bem como conhecer a presença e o tipo de defeitos.
- Testes de permeância – testes dinâmicos que permitem determinar a permeância de gases padrão nas membranas. Este estudo foi efectuado em laboratório, no âmbito desta dissertação (Capítulo 4).

Zeólitos.

Para separar isómeros com pontos de ebulição muito próximos (ocorrentes na indústria petroquímica, por exemplo) a destilação é muitas vezes impraticável. Para resolver este problema foi desenvolvido um grande esforço na implementação de processos alternativos baseados, por exemplo, na cristalização e na adsorção com zeólitos [20].

Os poros dos zeólitos possuem dimensões que variam na gama de 3 a 13 Å (i.e., microporos) e podem ser usados para separação de moléculas em fase gasosa a temperaturas elevadas [7,14]. Em termos de composição e estrutura, os zeólitos são sólidos

tridimensionais, porosos e cristalinos, com redes bem definidas, que contêm alumínio, silício e oxigénio na sua estrutura regular. A sua fórmula empírica geral pode escrever-se como:

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$$

onde M é um catião de valência n , w é o número de moléculas de água e y/x é a relação silício/alumínio do zeólito [14]. A sua estrutura básica é um tetraedro quase perfeito de unidade estrutural TO_4 primária, onde o T representa átomos de silício ou de alumínio, ou seja, grupos de $[AlO_4]^{5-}$ e de $[SiO_4]^{4-}$. Os tetraedros estão ligados através de átomos de oxigénio partilhados, que formam estruturas secundárias, de cavidades cristalinas regulares e canais de dimensões moleculares, tais como anéis, prismas e outros poliedros mais complexos. Este tipo de estrutura microporosa faz dos zeólitos um material com uma superfície interna extremamente elevada em relação à sua superfície externa [3,7,9,14,21].

Titanossilicatos.

Durante os últimos anos têm sido desenvolvidos e realizados mais estudos na síntese de novos materiais do tipo peneiro molecular, exibindo topologias estruturais especiais, propriedades catalíticas e capacidade de adsorção excelentes. Um desses novos materiais são os titanossilicatos microporosos, que incorporam átomos de titânio como unidades octaédricas $[TiO_6]^{2-}$ numa estrutura tetraédrica $[SiO_4]$ [12]. Alguns titanossilicatos, por exemplo o AM-2, AM-3 e o ETS-4, são materiais sintéticos análogos a outros que ocorrem na natureza, respectivamente a umbite, penkvilksite e zorite. No entanto, outras estruturas não apresentam equivalentes naturais, como sejam o ETS-10 e o AM-4 [12].

Apesar das semelhanças com os zeólitos, os titanossilicatos oferecem algumas vantagens em relação a eles. Os cristais podem ser obtidos sem recorrer a tratamentos de calcinação durante a síntese, que frequentemente levam à formação de defeitos ou à perda de grupos de superfície activos. Os cristais são preparados em condições relativamente suaves de pH, o que reduz o ataque químico na superfície do suporte, e apresentam uma basicidade forte, complementando as propriedades ácidas dos zeólitos clássicos. Pelo facto de os titanossilicatos apresentarem a possibilidade de substituição isomorfa na sua estrutura, as propriedades catalíticas e de adsorção podem ser manipuladas, preservando a estrutura cristalina do sólido [22].

Na figura 2.4 mostra-se um organograma com as principais divisões das membranas por famílias, onde se realçam as de ETS-10 e AM-3 estudadas neste trabalho.

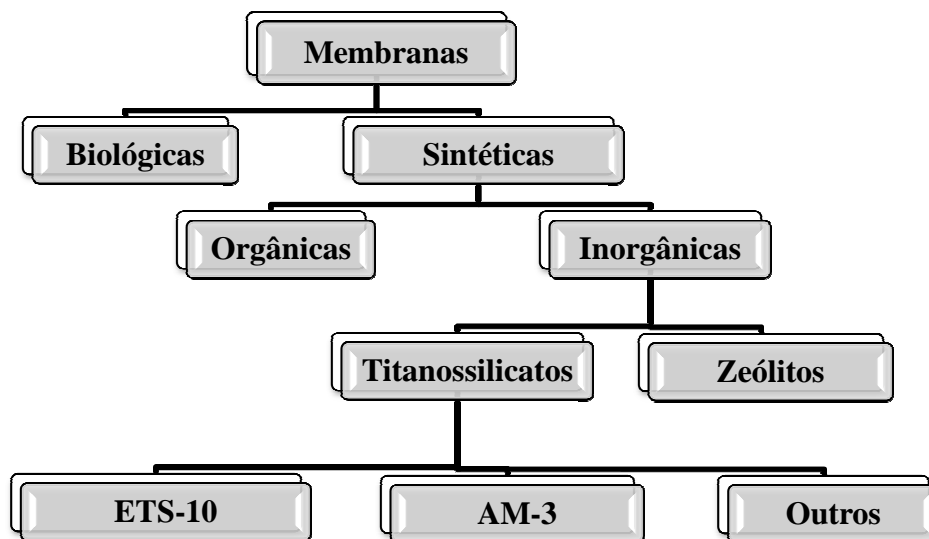


Figura 2. 4 – Classificação das membranas por famílias, destacando-se os titanossilicatos estudados neste trabalho.

ETS-10. Os cristais de ETS-10 (*Engelhard titanosilicate material number 10*) são obtidos a partir de géis com a fórmula ideal $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}):\text{TiO}_2:5\text{SiO}_2:x\text{H}_2\text{O}$, preparados a partir da mistura de uma solução ácida com uma solução básica [12,21]. Forma-se um titanossilicato microporoso (ver figura 2.5), que apresenta poros largos e estabilidade térmica, com estrutura octaédrica e tetraédrica. Este material contém cadeias infinitas de $\text{O} - \text{Ti} - \text{O} - \text{Ti} - \text{O}$ cercadas por uma estrutura de sílica em anel. A estrutura porosa é formada por anéis de 12 membros a três dimensões, que conferem excelentes características de difusão. As fontes de átomos de titânio incorporados na síntese de membranas de ETS-10 podem ser TiCl_3 , TiCl_4 , TiF_4 ou TiO_2 , no entanto as duas primeiras apresentam problemas devido à elevada sensibilidade ao ar e à humidade [21].

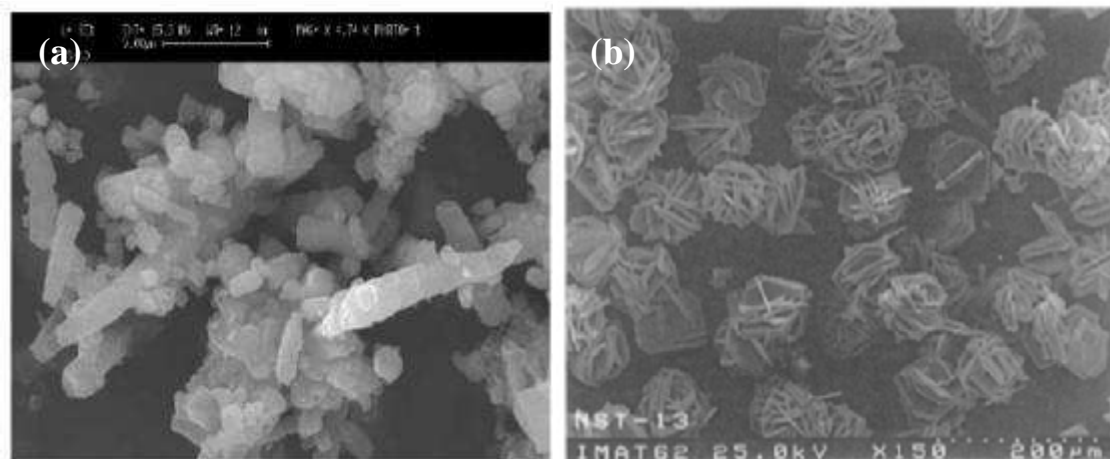


Figura 2. 5 – Estruturas cristalinas dos titanossilicatos, a) ETS-10 e b) AM-3 [12,23].

AM-3. Os materiais AM (*Aveiro-Manchester*) são sintetizados a partir da adição de uma solução de TiCl_3 a uma solução alcalina, da qual resulta um gel. Estes cristais não contêm ligações $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$, distinguindo-os num modo fundamental do titanossilicato já mencionados. O seu análogo natural, a penkvilksite, é um titanossilicato de sódio raro, com a fórmula ideal $\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que surge sob 2 formas modificadas, ortorrômbico (penkvilksite-2O) e monoclinico (penkvilksite-1M), que diferem apenas na aglomeração dos blocos estruturais que os formam [23]. Este titanossilicato é formado por uma estrutura tridimensional de 6 membros, com unidades octaédricas $[\text{TiO}_6]^{2-}$ incorporadas numa estrutura tetraédrica $[\text{SiO}_4]$. Os materiais AM adsorvem água em quantidade relativamente grande. Esta hidratação pode causar uma alteração na estrutura dos cristais, mas é reversível através da desidratação a temperatura elevada. Os cristais de AM-3 são estáveis acima dos $550\text{-}600^\circ\text{C}$ e re-hidratam de novo, depois de expostas ao ar à temperatura ambiente, durante algumas horas [23,24].

3. Mecanismos de Transporte

Neste capítulo descrevem-se os fenómenos de transporte que ocorrem em membranas microporosas, destacando-se os mais relevantes para a permeação de gases ou vapores. O conhecimento e a discriminação destes mecanismos são fundamentais para se fazer a correcta modelação das permeâncias experimentais medidas neste trabalho. O capítulo termina com a interpretação de curvas de permeância em função da temperatura e da pressão.

3.1. Mecanismos de transporte de gases puros

Existem vários mecanismos que governam o transporte de gases em membranas. Dependendo da porosidade, distribuição, forma, interligação e orientação dos poros e/ou da combinação temperatura-pressão pode resultar que um desses mecanismos seja dominante. O regime de permeação condiciona vulgarmente o rendimento da separação [15,25].

O tipo de interacção entre as moléculas de gás e a superfície da membrana determinam geralmente a ocorrência ou não de adsorção; a difusão diz respeito ao transporte molecular do gás na matriz sólida [9]. A contribuição de cada processo depende das variáveis de operação, como composição (no caso de misturas), temperatura e pressão. No caso de a adsorção estar presente, ela pode ser de natureza química (quimissorção) ou física. Na eventualidade de ocorrer, as moléculas exibem também a chamada difusão superficial que se descreve a seguir.

3.1.1. Fluxo viscoso

O designado fluxo viscoso predomina, quando o diâmetro dos poros é muito superior ao das moléculas: o fluido enche o poro e escoia ao longo dele sem que as colisões molécula-superfície tenham expressão em comparação com os choques intermoleculares. O fenómeno pode ser abordado no âmbito da clássica dinâmica de fluidos (ver figura 3.1)

[9], onde por imposição de uma diferença de pressão se provoca o escoamento de um fluido.

Em capilares de pequeno diâmetro o fluxo volumétrico é laminar e pode descrever-se pela lei de Hagen-Poiseuille [15]:

$$N_v = - \frac{r_p^2}{8\eta} \frac{P}{RT} \frac{dP}{dz} \quad \text{eq. 3.1}$$

R é a constante dos gases, T a temperatura, z a direcção do movimento, r_p o raio do poro e η a viscosidade do fluido. Em meios porosos reais, esta equação é modificada com introdução da porosidade (ε) e da tortuosidade (τ) dos poros [9]:

$$N_v = - \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{r_p^2}{8\eta} \frac{P}{RT} \frac{dP}{dz} \quad \text{eq. 3.2}$$

Em estado estacionário, a permeância é obtida após integração de N_v ao longo da espessura da membrana, l_M :

$$\Pi_v = - \frac{N_v}{\Delta P} = \frac{\varepsilon}{8\eta\tau} \frac{r_p^2 \bar{P}}{RT l_M} \quad \text{eq. 3.3}$$

onde $\bar{P} = (P_F + P_P)/2$.

De acordo com a equação 3.3, a permeância de um gás puro em regime de fluxo viscoso é directamente proporcional ao quadrado do raio do poro e à pressão média e é inversamente proporcional a T e à viscosidade [9,15].

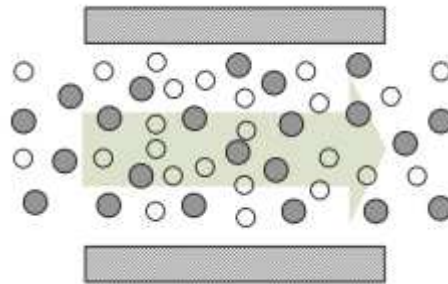


Figura 3. 1 – Ilustração do fluxo viscoso ao longo do poro da membrana.

3.1.2. Difusão de Knudsen

Quando o livre percurso médio das moléculas dentro de um poro é muito superior ao seu diâmetro, as colisões com a superfície interna prevalecem e temos a difusão de Knudsen (ver figura 3.2). A difusividade de Knudsen é calculada em função de parâmetros geométricos da membrana (ε/τ) e de grandezas relativas à velocidade cinética do gás:

$$D_{Kn} = \left(\frac{\varepsilon d_p}{3\tau} \right) \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad \text{eq. 3.4}$$

O factor 1/3 é introduzido porque, sendo o poro tridimensional, apenas as moléculas que difundem na direcção z devem contabilizadas para a difusão.

O fluxo molar de Knudsen numa membrana porosa virá dado por:

$$N_{Kn} = - \frac{D_{Kn}}{RT} \frac{dP}{dz} = - \frac{2}{3} \frac{\varepsilon r_p}{\tau} \left(\frac{8}{\pi RTM} \right)^{1/2} \frac{dP}{dz} \quad \text{eq. 3.5}$$

que, após integração ao longo de l_M , permite obter a respectiva permeância:

$$\Pi_{Kn} = - \frac{N_{Kn}}{\Delta P} = \frac{2\varepsilon r_p}{3\tau l_M} \left(\frac{8}{\pi RTM} \right)^{1/2} \quad \text{eq. 3.6}$$

Da equação 3.6 conclui-se que, no regime de Knudsen, a permeância de um gás é proporcional ao raio do poro, a $M^{-0,5}$ e a $T^{-0,5}$, sendo independente da pressão média [9,15].

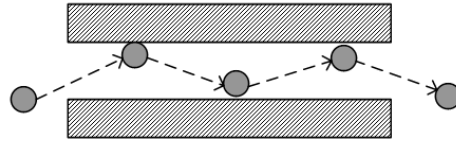


Figura 3. 2 – Ilustração da difusão de Knudsen ao longo do poro da membrana.

3.1.3. Transporte em materiais microporosos

O transporte de massa em meios microporosos pode resultar: i) da difusão superficial, descrita como moléculas que saltam entre sítios vizinhos fixos, que correspondem a mínimos do campo de energia potencial no poro [11,26,27] e ii) da difusão gasosa activada, em que as moléculas preservam o seu carácter gasoso, i.e. não adsorvidas, mas continuam a ter de ultrapassar a barreira de energia potencial imposta pelo sólido [26].

As difusividades em materiais microporosos podem ser descritas como o produto de um factor configuracional, um comprimento difusional, a velocidade das moléculas e um termo exponencial que reflecte a natureza activada do processo. Para as moléculas em fase gasosa dentro do poro, a velocidade calcula-se pela teoria cinética dos gases e o comprimento difusional é a distância entre dois pontos de energia mínima. A expressão geral para este coeficiente de difusão de Fick é:

$$D = \frac{u\lambda}{Z} \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad \text{eq. 3.7}$$

onde u é a velocidade média de difusão das moléculas, λ é o livre percurso médio de difusão, $\frac{1}{Z}$ é o factor de probabilidade, Z o número de sítios de adsorção adjacentes e E_D é a energia de activação para a difusão [26].

O transporte de massa descreve-se geralmente pela 1ª lei de Fick para a difusão:

$$N = -D_c(q) \cdot \frac{dq}{dz} \quad \text{eq. 3.8}$$

onde q é a concentração de gás adsorvido nos microporos e $D_c(q)$ a difusividade intracristalina que, normalmente, depende da concentração [27]. Em microporos a força directriz é mais correctamente expressa em termos do potencial químico das moléculas, μ_{poros} , sendo neste caso o fluxo traduzido por:

$$N = -B_c \cdot c \cdot \frac{d\mu_{\text{poros}}}{dz} \quad \text{eq. 3.9}$$

onde aparece a mobilidade da espécie que permeia, B_c [25]. Desta equação geral (eq. 3.9), derivam-se os dois casos limite de difusão superficial e difusão gasosa activada [26].

3. 1. 3. 1. Difusão superficial

O mecanismo de difusão superficial é descrito como correspondendo a uma sequência de saltos das moléculas adsorvidas entre sítios de adsorção adjacentes [19], conforme se mostra na figura 3.3.

Do equilíbrio entre as fases adsorvida e gasosa vem: $\mu_{\text{poros}} = \mu$. Admitindo também que o gás é ideal, i.e.

$$\mu = \mu_0 + RT \cdot \ln P \quad \text{eq. 3.10}$$

a força directriz para o transporte pode escrever-se como:

$$\frac{d\mu_{\text{poros}}}{dz} = RT \cdot \frac{d \ln P}{d \ln q} \cdot \frac{1}{q} \frac{dq}{dz} \quad \text{eq. 3.11}$$

Substituindo a eq. 3.11 na eq. 3.9, introduzindo o factor geométrico, $g = \varepsilon/\tau$ e usando as

condições fronteira $\begin{cases} q = q_F & , & z = 0 \\ q = q_P & , & z = l_M \end{cases}$, vem:

$$\int_0^\delta N \cdot dz = - \int_{q_F}^{q_P} g \cdot \mathfrak{D} \cdot \rho \cdot \frac{d \ln P}{d \ln q} \cdot dq \Leftrightarrow N = - \frac{g}{l_M} \cdot \mathfrak{D} \cdot \rho \int_{q_F}^{q_P} \frac{d \ln P}{d \ln q} \cdot dq \quad \text{eq. 3.12}$$

onde ρ é a massa volúmica e $\mathfrak{D} = B_c RT$ é a difusividade de Maxwell-Steffan, a qual é considerada independente da concentração.

De acordo com este modelo as moléculas do gás são adsorvidas na superfície externa da membrana, difundem através da sua superfície interna, sendo desorvidas no final para o seio da corrente de permeado. Vamos seguidamente analisar a eq. 3.12 para os dois modelos mais frequentes em adsorção: Henry (linear) e Langmuir [9].

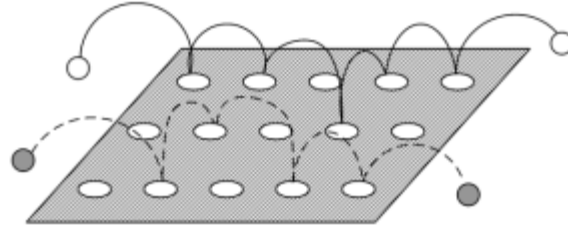


Figura 3. 3 – Ilustração da difusão superficial ao longo do poro da membrana.

Isotérmica de Langmuir. Em processos de separação de gases com membranas porosas, a adsorção ocorre geralmente em monocamada, sendo bem descrita pela equação de Langmuir [28]:

$$\frac{q}{q_{\text{sat}}} = \theta = \frac{KP}{1+KP} \quad \text{eq. 3.13}$$

onde θ é a fracção de centros activos ocupados, q_{sat} é a concentração de gás no sólido saturado e K é a constante de equilíbrio de adsorção. Ao substituir a eq. 3.13 na eq. 3.12, com posterior integração, obtém-se a permeância para a difusão superficial com Langmuir [15]:

$$\Pi_s = - \frac{N_s}{\Delta P} = - \frac{\varepsilon \cdot \rho}{l_M \cdot \tau} \cdot \mathfrak{D} \cdot q_{\text{sat}} \ln \frac{1+KP_P}{1+KP_F} \cdot \frac{1}{(P_F - P_P)} \quad \text{eq. 3.14}$$

Isotérmica linear ou de Henry. Esta isotérmica pode ser vista como o limite da expressão de Langmuir para gás diluído ou a baixa pressão, ou seja $KP \ll 1$. Assim, a isotérmica escreve-se [15]:

$$q = q_{\text{sat}} KP \quad \text{eq. 3.15}$$

A dependência do fluxo com a temperatura pode ser introduzida pelas relações de van't Hoff para K e de Arrhenius para D :

$$\left\{ \begin{array}{l} K = K_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \\ D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \end{array} \right. \quad \text{eq. 3.16}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K = K_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \\ D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \end{array} \right. \quad \text{eq. 3.17}$$

onde ΔH_a é o calor de adsorção e E_D a energia de activação para a difusão. Substituindo as eqs. 3.15-3.17 na eq. 3.12, vem após integração:

$$\Pi_s = -\frac{N_s}{\Delta P} = \frac{\varepsilon \cdot \rho}{l_M \cdot \tau} \cdot D_0 \cdot K_0 \cdot q_{\text{sat}} \exp\left(\frac{\Delta H_a - E_D}{RT}\right) \quad \text{eq. 3.18}$$

3. 1. 3. 2. Difusão gasosa activada

Quando o tamanho dos poros é progressivamente reduzido, as moléculas na fase gasosa deixam de se mover livremente e ficam sujeitas a barreiras de energia potencial, o que resulta num processo activado [11]. Este comportamento ocorre tal como no caso de difusão superficial, embora as moléculas se mantenham na fase gasosa (ver figura 3.4). Apenas moléculas num estado suficientemente activado contribuem para a permeação.

A partir da equação do transporte de massa em meio microporoso (eq. 3.9), na qual se substitui a eq. 3.10:

$$N = -\frac{D}{RT} \cdot cRT \cdot \frac{1}{P} \frac{dP}{dz} \quad \text{eq. 3.19}$$

Neste caso não há adsorção e as moléculas existem em fase gasosa, ou seja $C = P/RT$. Por outro lado, no caso de difusão gasosa activada, a difusividade vem dada por:

$$D_g = -\left(\frac{\varepsilon d}{\tau}\right) \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{D,g}}{RT}\right) \quad \text{eq. 3.20}$$

onde aparece o comprimento difusional característico, (d). Assim, a equação diferencial final para o fluxo é:

$$N_g = -\frac{D_g}{RT} \cdot \frac{dP}{dz} \Leftrightarrow N_g = -\frac{\varepsilon d}{\tau} \sqrt{\frac{8}{\pi RTM}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{D,g}}{RT}\right) \frac{dP}{dz} \quad \text{eq. 3.21}$$

que integrada ao longo da espessura da membrana origina:

$$\Pi_g = -\frac{N_g}{\Delta P} = \frac{\varepsilon d}{\tau l_M} \sqrt{\frac{8}{\pi RTM}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{D,g}}{RT}\right) \quad \text{eq. 3.22}$$

De acordo com a equação 3.22, quando há difusão gasosa activada, a permeância de um gás puro varia proporcionalmente com $M^{-0,5}$, é independente da pressão e aumenta exponencialmente com a temperatura.

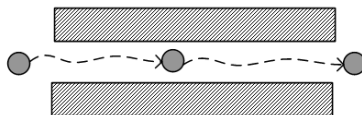


Figura 3. 4 – Ilustração da difusão gasosa activada ao longo do poro da membrana.

3.1.4. Comportamento da permeância de um gás puro com a temperatura

Os mecanismos de transporte existentes em meios porosos apresentam comportamentos distintos com a temperatura, como evidenciado da análise das respectivas curvas $T - \Pi$. Desta forma, o estudo da evolução da permeação de um gás puro com a temperatura permite a discriminação dos mecanismos envolvidos.

A permeância de gases não adsorvíveis apresenta um comportamento activado, isto é, aumenta exponencialmente com a temperatura. No entanto, é geralmente detectada uma diminuição inicial da permeância, seguida de um mínimo com a temperatura. A presença deste mínimo é resultado da existência de macro e/ou mesodefeitos na estrutura da camada cristalina, através dos quais os mecanismos de fluxo viscoso e/ou difusão de Knudsen são os mecanismos dominantes. A Figura 3.5.a ilustra de uma forma simplificada o comportamento acima descrito.

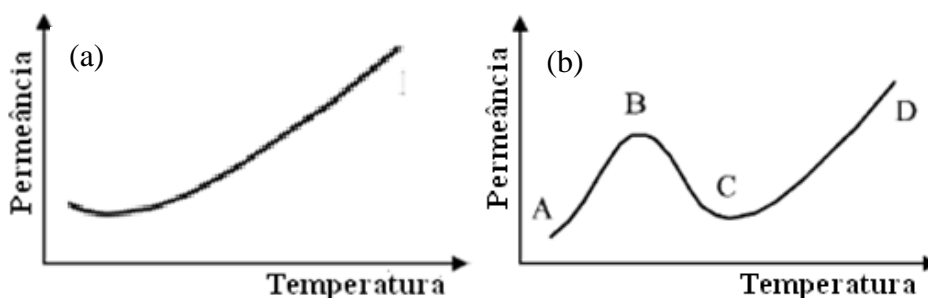


Figura 3. 5 – Variação qualitativa da permeância com a temperatura de um gás puro pouco adsorvível (a) e de um gás puro adsorvível (b) [28].

O comportamento da permeância de um gás adsorvível em função da temperatura encontra-se representado na figura 3.5.b [25]. Geralmente, é verificado um máximo da permeância com a temperatura, seguido de um mínimo. A temperaturas baixas a ocupação dos poros é elevada, devido à adsorção predominante, e inicialmente, ocorre um acréscimo da permeância devido ao aumento da mobilidade das espécies adsorvidas com a temperatura, apesar de a quantidade de material adsorvido começar a diminuir. No entanto, a partir de uma dada temperatura o declínio da ocupação do gás nos poros começa a prevalecer, dando origem a uma diminuição global da permeância. A temperatura do máximo da permeância (ponto B) depende do tipo do composto que permeia, das condições de operação e mesmo da distribuição do material no suporte [3]. Continuando a aumentar a temperatura, a quantidade de moléculas adsorvidas pode mesmo tornar-se desprezável, passando assim a prevalecer o mecanismo de difusão gasosa activada (ramo C-D).

3.1.5. Comportamento da permeância de um gás puro com a pressão

Tal como a temperatura, também o efeito da pressão na difusão de gases em membranas porosas é de extrema importância.

Na figura 3.6 está representado o comportamento dos diferentes mecanismos de transporte com a pressão. Tanto para o mecanismo de Knudsen como para o mecanismo de difusão gasosa activada (ver figura 3.6.a), característicos de meso e microporos, respectivamente, o fluxo de permeação varia linearmente com a diferença de pressão, dando origem a uma permeância uniforme. Também no caso de gases adsorvíveis segundo uma isotérmica de Henry, se verifica um comportamento semelhante ao anteriormente descrito, dada a linearidade da isotérmica. Estas dependências do fluxo e permeância com a pressão podem ser facilmente verificadas pela análise das eqs. 3.6 e 3.18.

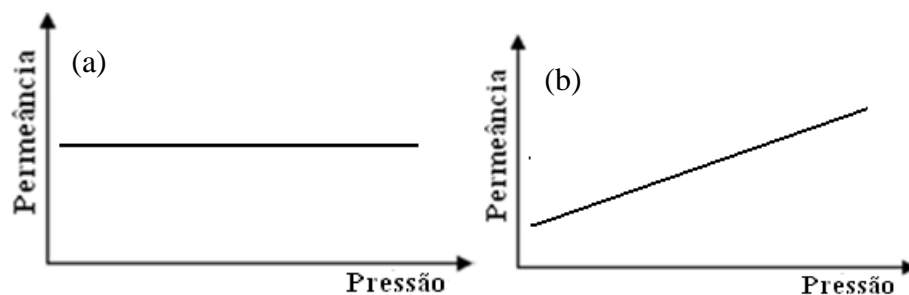


Figura 3. 6 – Variação qualitativa da permeância com a pressão, no caso de difusão de Knudsen, fluxo gasoso activado, difusão superficial com comportamento de Henry (a) e fluxo viscoso (b).

Por outro lado, tanto o fluxo de permeação como a permeância de um gás adsorvível com isotérmica não linear exibem uma dependência não linear com a pressão. No entanto, a forma destas dependências é determinada pela isotérmica em causa. Por exemplo, no caso da isotérmica de Langmuir, a permeância a temperaturas baixas diminui com o aumento da diferença da pressão entre os dois lados da membrana (eq.3.16) [19], devido ao comportamento não linear do fluxo de permeação com a diferença de pressão.

O fluxo de permeação em macroporos, predominantemente viscoso, apresenta uma dependência quadrática com a pressão, originando desta forma, um aumento linear da permeância com a diferença de pressão, como representado na figura 3.6.b.

4. Parte Experimental

Neste trabalho mediram-se as permeações de azoto de sete membranas de titanossilicatos, sendo duas de ETS-10 e cinco de AM-3, a temperatura fixa e a temperatura programada. O método utilizado foi o da queda de pressão, segundo o qual se impõe uma diferença de pressão (força directriz) através da membrana, gerada pela pressurização da alimentação ou criando vácuo no permeado. As membranas eram tubulares, suportadas em α -alumina e a camada de titanossilicato encontrava-se na parte exterior do suporte, o que lhes confere uma maior área superficial por unidade de volume. As dimensões dos poros do filme cristalino e do suporte são fornecidas na Tabela 4.1, enquanto as dimensões da membrana propriamente dita estão compiladas na Tabela 4.2. As membranas foram todas sintetizadas no Laboratório Associado CICECO da Universidade de Aveiro. A diferença entre elas está apenas no tempo de síntese, o que à partida faz prever resultados um pouco diferentes.

A caracterização completa de membranas microporosas implica a medição do fluxo de permeação em determinadas condições experimentais e da selectividade. Estas propriedades estão directamente relacionadas com a quantidade de defeitos e seu tamanho. O efeito negativo que os microdefeitos podem ter sobre as propriedades de separação pode ser compensado ajustando as condições de operação. No entanto, a influência dos mesodefeitos é geralmente considerável em todo o intervalo de operação, invalidando as membranas para a aplicação em separações de elevada selectividade [3].

Tabela 4. 1 – Dimensões dos poros das membranas de ETS-10 e AM-3 [22].

Tipo de cristais	ETS-10	AM-3
Material de suporte	α -alumina	α -alumina
Diâmetro do poro da membrana, 10^{-9}m	0.49x0.76	direcção a: 0,3x0,3 direcção b: 0,4x0,25
Diâmetro do poro do suporte, 10^{-9}m	3000	3000

Tabela 4. 2 – Membranas estudadas e respectivas dimensões.

	Diâmetro , 10^{-2} (m)	Comprimento , 10^{-2} (m)
ETS-10-1	1,00	5,00
ETS-10-2	1,05	5,10
AM-3-1	1,01	5,50
AM-3-2	1,01	5,62
AM-3-3	1,01	5,73
AM-3-4	1,01	5,40
AM-3-5	1,01	5,66

4. 1. Instalação experimental

A caracterização dinâmica das novas membranas foi efectuada na instalação da figura 4.1. É uma montagem que integra o forno eléctrico (Universidade de Aveiro), o módulo de membranas (Universidade de Aveiro), o controlador de temperatura (Tipo 818, Eurotherm) (TC), o sistema de aquisição de dados (SA) e uma unidade contendo vários elementos da instalação.



Figura 4. 1 – Instalação experimental utilizada: unidade com elementos da instalação, forno, controlador de temperatura (TC) e sistema de aquisição de dados (SA).

Nas experiências realizadas usou-se um módulo de aço inoxidável construído na Universidade de Aveiro (ver figura 4.2) e o forno eléctrico da figura 4.3. Este foi desenhado pelo nosso grupo e manufacturado nas oficinas do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

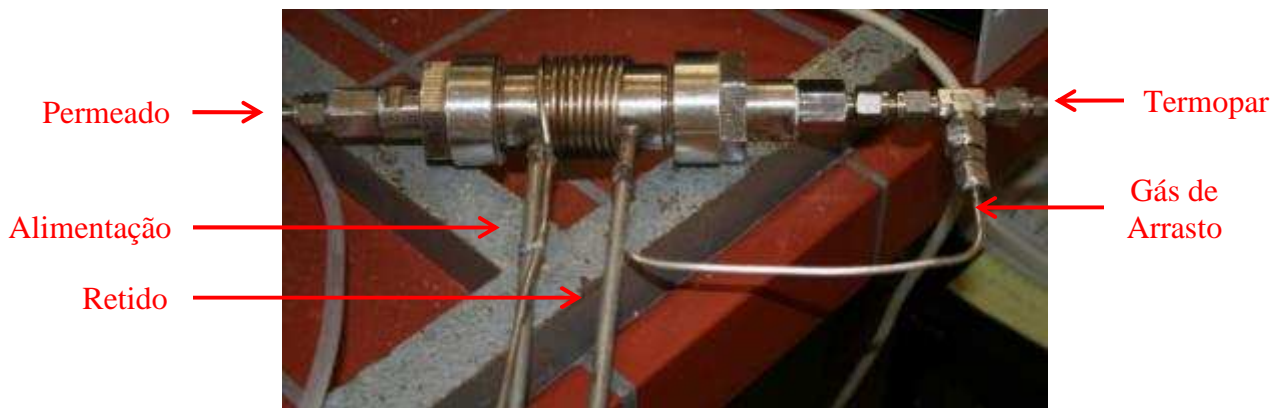


Figura 4. 2 – Módulo em aço inoxidável que aloja a membrana.

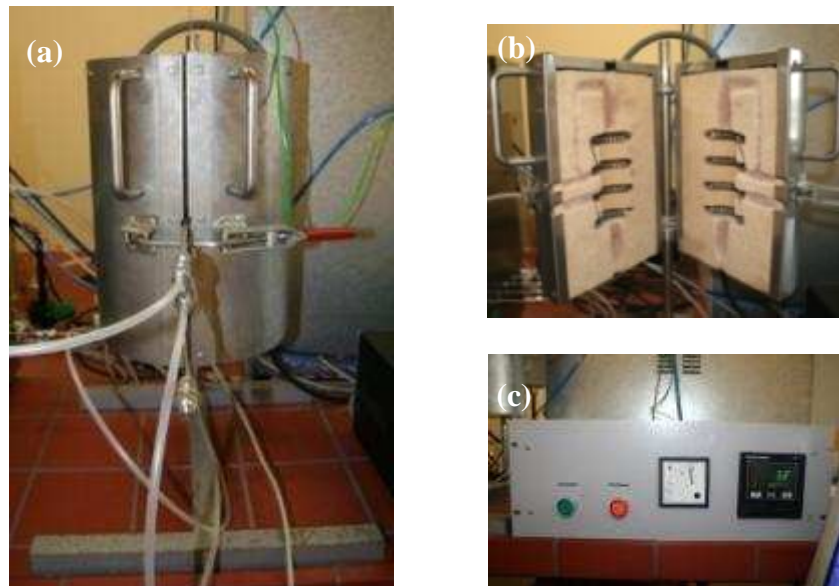


Figura 4. 3 – Forno eléctrico (a) com o respectivo pormenor do interior escavado com a forma do módulo (b) e controlador e medidor de temperatura (c).

Pelo orifício no topo do forno insere-se um termopar duplo (Tipo k, Omega, CASS-IM1SU-300-DUAL) que está em contacto com gás do lado do permeado dentro da membrana. Este termopar está ligado a um controlador de temperatura do tipo PID, que permite programar temperaturas fixas e rampas de temperatura.

A membrana é inserida dentro do módulo e é selada com dois o-rings de viton (Vedamais – Vedantes e Produtos Industriais, Lda) de cada lado para impedir a misturas das correntes da alimentação e do permeado (ver figura 4.4). Inicialmente usaram-se O-rings de silicone, mas foram posteriormente trocados por outros de viton, pois não suportavam temperaturas elevadas.

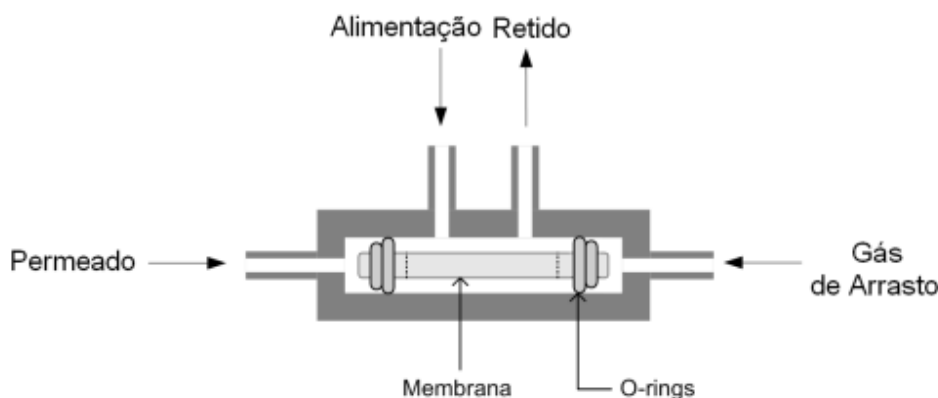


Figura 4. 4 – Esquema do módulo utilizado para as experiências de permeação.

Na figura 4.5 está representada, esquematicamente, a instalação experimental utilizada nos testes de permeação. A garrafa de N₂ fornece o gás puro à instalação por meio de um controlador de fluxo mássico (Alicat, MC-500 SCCM-D/5M, gama: 0-5 SLPM). As válvulas solenóide de aço inoxidável (MegaControl) V₁ e V₂ abrem/fecham a passagem da alimentação à membrana. A membrana fica fechada dentro do módulo que, por sua vez, está dentro do forno eléctrico para que a temperatura cumpra o programa fixado para a experiência. A pressão do retido é controlada por um BPR (Back Pressure Regulator) (Alicat, PC-100PSIG-D/5P) que mantém a diferença de pressão desejada. No interior da unidade que agrupa diferentes elementos da instalação (ver figura 4.6) estão o BPR, o medidor de caudal mássico (MFM) (Alicat, M-500 SCCM-D), o controlador de caudal mássico (MFC) e o transdutor de pressão (PT) (Alicat, P-100PSIG-D).

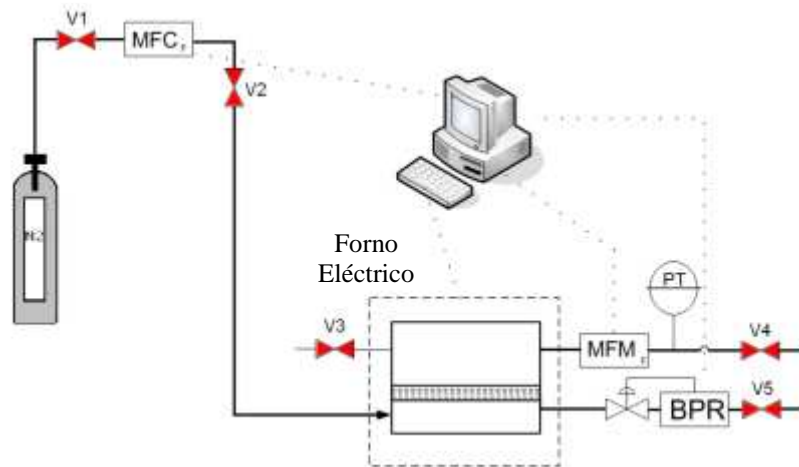


Figura 4. 5 – Representação esquemática da instalação utilizada nos ensaios de permeação.



Figura 4. 6 – Interior da unidade que agrupa diferentes componentes da instalação, com BPR, MFC, MFM e PT.

4. 2. Permeação a temperatura fixa

Antes das experiências de permeação de N₂ puro a temperatura fixa foram feitos ciclos de aquecimento e arrefecimento das membranas a 180°C, para remover compostos adsorvidos, principalmente água proveniente da humidade do ar, dado o carácter hidrofílico dos titanossilicatos estudados. As membranas não foram submetidas a temperaturas mais elevadas, porque os O-rings podiam-se derreter e danificar a película de titanossilicato.

Nestas experiências a entrada de gás de arrasto e a saída de retido encontram-se fechadas (figura 4.7) para obrigar todo o gás a permear a membrana. O permeado é mantido à pressão atmosférica. O caudal da alimentação é regulado e mantido constante pelo controlador de fluxo mássico. Atingido o estado estacionário, a pressão de retido é registada a partir do BPR da instalação. Neste momento, a diferença de pressão entre os dois lados da membrana é suficiente para que o caudal de alimentação seja igual ao caudal de permeado.

O caudal de alimentação variou entre 10 e 300 cm³(PTN)/min e as temperaturas estudadas para cada membrana compreenderam-se entre a ambiente e 418 K (ver tabela 4.3).

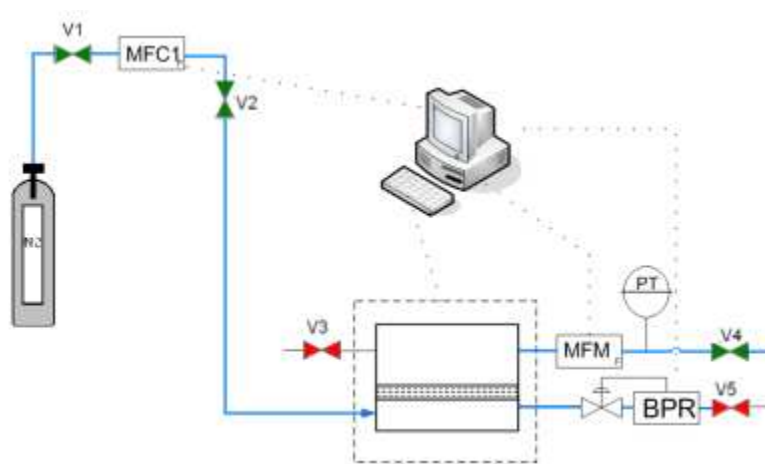


Figura 4. 7 – Sistema experimental para a medição da permeância de N₂ puro, onde se mostram as respectivas válvulas abertas (verde) e fechadas (vermelho).

Tabela 4. 3 – Experiências de permeação a temperatura fixa realizadas com cada uma das membranas estudadas.

Permeação a Temperatura Fixa					
Temperatura	25°C*	25°C	50°C	100°C	140°C
ETS-10-1	-	X	-	-	-
ETS-10-2	X	X	X	-	-
AM-3-1	X	X	-	-	-
AM-3-2	X	X	X	X	X
AM-3-3	X	X	X	X	X
AM-3-4	X	X	X	X	X
AM-3-5	X	X	-	-	-

*experiência realizada antes de efectuar o ciclo de aquecimento/arrefecimento

4. 3. Permeação a temperatura programada

As experiências realizadas a temperatura programada permitem conhecer a variação da permeância do N₂, de modo contínuo, em função da temperatura (ver arranjo da instalação na figura 4.8). A curva obtida permite discriminar os mecanismos de transporte de massa envolvidos e analisar a existência de defeitos nos cristais da membrana do titanossilicato.

Ao longo das experiências, o módulo da membrana foi mantido dentro do forno e foi programada uma rampa de temperatura à velocidade de 1°C/min, na gama de 298 a 453 K. Esta velocidade foi escolhida para ser possível atingir o estado estacionário a cada grau. A saída do retido está ligada ao controlador de pressão de forma a manter o valor de ΔP constante. Para além da pressão, também se fixa o caudal de alimentação num valor desejado. À medida que se registam os valores de temperatura, são também registados os valores do caudal de permeado indicados pelo medidor de caudal mássico. Em suma, com este procedimento é possível obter pares de valores de temperatura e de permeância, de forma a traçar um gráfico.

Os caudais de alimentação e as diferenças de pressão adoptados nas experiências a temperatura programada estão patentes nas tabelas 4.4 e 4.5 para as diferentes membranas.

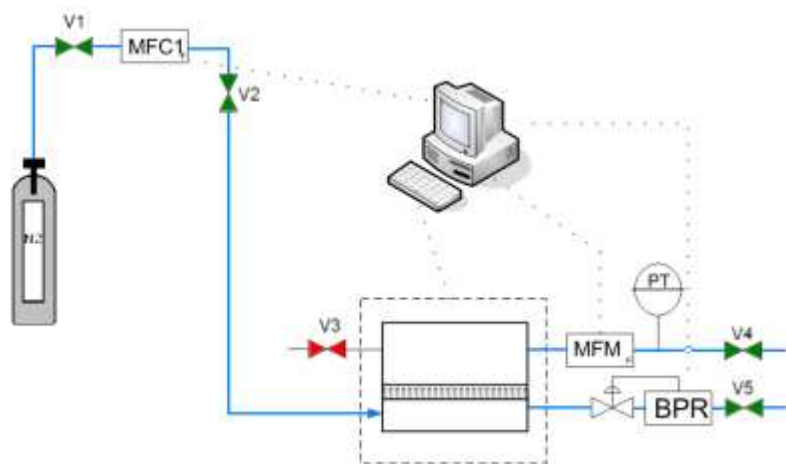


Figura 4. 8 – Sistema experimental para medição de permeância de N₂ puro a temperatura programada, com respectivas válvulas abertas (verde) e fechadas (vermelho).

Tabela 4. 4 – Condições de operação das experiências de permeação a temperatura programada realizadas com cada uma das membranas de ETS-10, com respectivas diferenças de pressão e caudais mássicos de alimentação utilizados.

ΔP	Caudal Mássico de Alimentação		
	2.0×10^4 Pa	3.0×10^4 Pa	4.0×10^4 Pa
ETS-10-1	-	-	-
ETS-10-2	$100 \text{ cm}^3/\text{min}$	$100 \text{ cm}^3/\text{min}$	$100 \text{ cm}^3/\text{min}$

Tabela 4. 5 – Condições de operação das experiências de permeação a temperatura programada realizadas com cada uma das membranas de AM-3, com respectivas diferenças de pressão e caudais mássicos de alimentação utilizados.

ΔP	Caudal Mássico de Alimentação			
	5.0×10^3 Pa	2.0×10^4 Pa	1.0×10^5 Pa	2.0×10^5 Pa
AM-3-1	$200 \text{ cm}^3/\text{min}$	-	-	-
AM-3-2	-	$100 \text{ cm}^3/\text{min}$	$250 \text{ cm}^3/\text{min}$	$500 \text{ cm}^3/\text{min}$
AM-3-3	-	$100 \text{ cm}^3/\text{min}$	$250 \text{ cm}^3/\text{min}$	$500 \text{ cm}^3/\text{min}$
AM-3-4	-	$100 \text{ cm}^3/\text{min}$	$250 \text{ cm}^3/\text{min}$	$500 \text{ cm}^3/\text{min}$

4.4. Tratamento de resultados

Nas experiências a temperatura fixa, registaram-se as pressões de permeado correspondentes aos caudais de alimentação impostos. A partir destes calcularam-se os fluxos de permeado, utilizando a área de transferência ou permeação, S :

$$N = \frac{Q_p}{S(m^2)} \quad \text{eq. 4.1}$$

Com os pares de pontos (diferença de pressão transmembranar; fluxo de permeado) foi possível traçar um gráfico, cujo declive forneceu o valor da permeância a essa temperatura.

$$\Pi = \frac{N}{\Delta P} \quad \text{eq. 4.2}$$

Nas experiências a temperatura programada, os cálculos são exactamente os mesmos, tendo sido repetidos para cada valor de temperatura atingida.

A optimização dos parâmetros das eqs. 3.3, 3.6, 3.18 e 3.22 foi realizada computacionalmente. O programa em Matlab que foi escrito com este fim pode encontrar-se em anexo.

5. Discussão de Resultados

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados do trabalho laboratorial descrito no Capítulo 3 e a modelação efectuada. A discussão encontra-se dividida em duas secções, respectivamente permeação a temperatura fixa e a temperatura programada.

5.1. Permeação a temperatura fixa

Na tabela 5.1 estão registadas as permeâncias do azoto para as sete membranas estudadas, às temperaturas de 25, 50, 100 e 140°C. Mostram-se duas permeâncias a 25°C para cinco membranas, que correspondem aos valores medidos antes e depois de submeter a membrana a um ciclo de aquecimento/arrefecimento, efectuado com o objectivo de eliminar compostos adsorvidos (p.ex., a humidade do ar).

As permeâncias de N₂ em microporos obtidas 25°C podem ser comparadas com valores de referência publicados na literatura $(1 - 10) \times 10^{-7}$ mol/m².Pa.s [3], para avaliar se a membrana exhibe defeitos grosseiros. Esta primeira triagem é indicativa, devendo ser feita com precaução. Permeâncias que se afastem significativamente dos limites citados é que devem ser observadas com desconfiança.

Tabela 5. 1 – Valores de permeância obtidos em cada temperatura para cada uma das membranas estudadas.

Temperatura	Permeância (mol/m ² .Pa.s)				
	25°C*	25°C	50°C	100°C	140°C
ETS-10-1	-	3,01x10 ⁻⁶	-	-	-
ETS-10-2	7,84x10 ⁻⁷	1,19x10 ⁻⁶	1,07x10 ⁻⁶	-	-
AM-3-1	1,06x10 ⁻⁵	1,12x10 ⁻⁵	-	-	-
AM-3-2	5,33x10 ⁻⁷	5,77x10 ⁻⁷	5,26x10 ⁻⁷	5,71x10 ⁻⁷	5,68x10 ⁻⁷
AM-3-3	9,60x10 ⁻⁸	1,07x10 ⁻⁷	1,01x10 ⁻⁷	9,56x10 ⁻⁸	9,07x10 ⁻⁸
AM-3-4	5,62x10 ⁻⁷	5,98x10 ⁻⁷	5,94x10 ⁻⁷	6,29x10 ⁻⁷	5,90x10 ⁻⁷
AM-3-5	-	-	-	-	-

*experiência realizada antes de efectuar o ciclo de aquecimento/arrefecimento

Os resultados da tabela 5.1 confirmaram o carácter hidrofílico das membranas de ETS-10 e AM-3, uma vez que as permeâncias medidas antes e depois do ciclo de aquecimento/arrefecimento efectuado a 25°C aumentaram entre 5.4 a 34.1%.

Outro aspecto importante tirado da tabela 5.1 é que as membranas ETS-10-1 e AM-3-1 apresentam valores de Π demasiadamente elevados e, como tal, não recomendados. Este facto pode dever-se à existência de macro e/ou mesodefeitos, ou ao facto de a espessura de titanossilicato na membrana ser muito pequena. No entanto, como veremos mais à frente, a análise dos resultados obtidos permitiu concluir que se tratou de uma fuga no módulo de membranas, problema que foi corrigido imediatamente.

As figuras 5.1 e 5.2 ilustram o fluxo de azoto em função da diferença de pressão transmembranar para as duas membranas de ETS-10. É visível a pronunciada curvatura dos dados da membrana ETS-10-2, o que poderia sugerir fissuras ou macrodefeitos. Note-se que, de acordo com a eq. 3.3, Π_v é proporcional à pressão média na membrana ou então $N_v \propto \bar{P}\Delta P$. Contudo, os resultados de permeação a temperatura programada não confirmaram esta hipótese (ver próxima secção), tendo sido diagnosticado uma pequeníssima fuga no módulo de membranas.

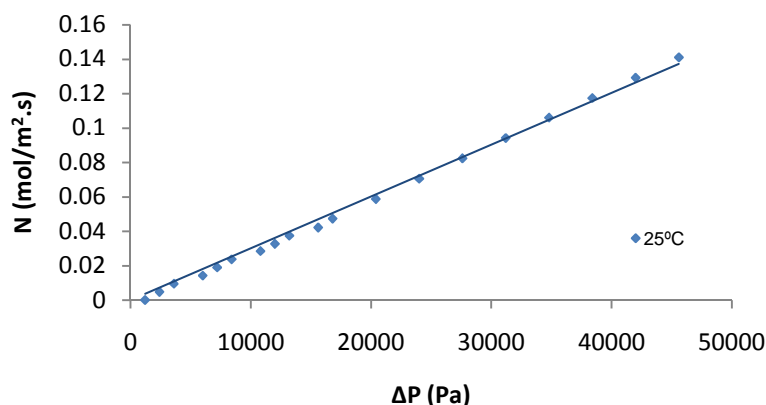


Figura 5. 1 – Fluxo de permeação de N₂ em função da diferença de pressão transmembranar a 25°C para a membrana de ETS-10-1. (♦) pontos experimentais, (-) ajuste linear.

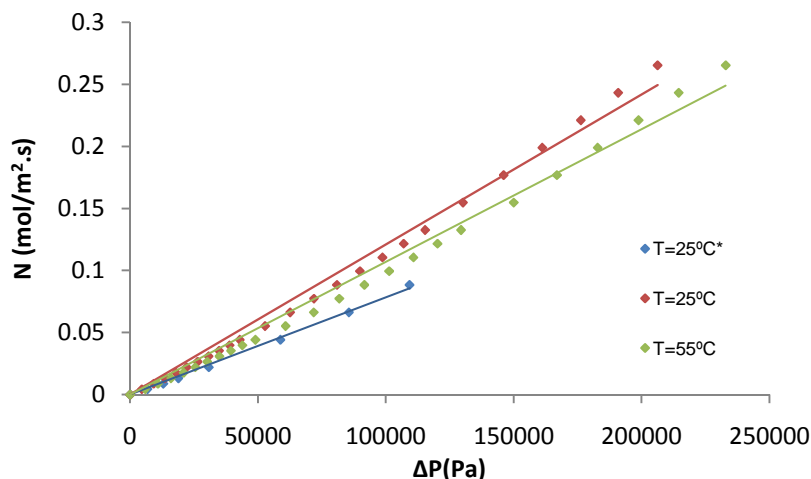


Figura 5. 2 – Fluxo de permeação do N_2 em função da diferença de pressão transmembranar para a membrana de ETS-10-2. (♦) pontos experimentais, (-) ajustes lineares, (*) ensaio anterior ao ciclo de aquecimento/arrefecimento.

A figura 5.3 ilustra o fluxo de azoto para AM-3-1 em função de ΔP para 25°C (antes e depois do ciclo de aquecimento/arrefecimento). Pode observar-se a boa linearidade dos dados experimentais, o que permite concluir que está isenta de defeitos grosseiros. Os valores elevados de Π (ver tabela 5.1) devem-se por isso à pequena espessura da camada de cristais na membrana.

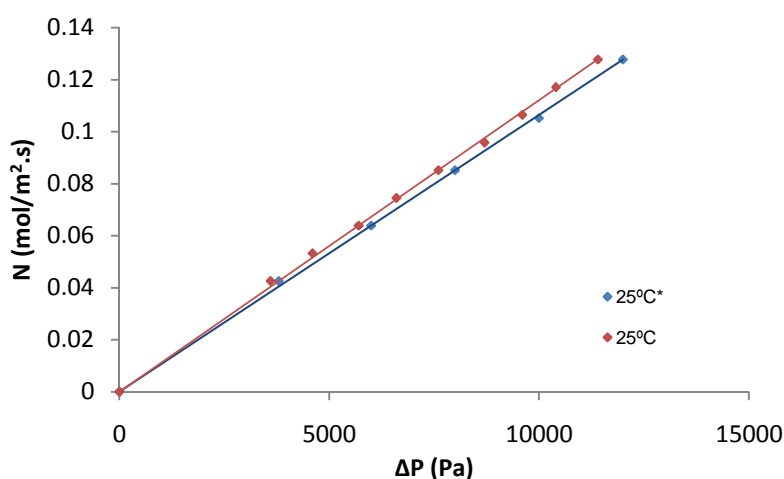


Figura 5. 3 – Fluxos de permeação do N_2 em função da diferença de pressão transmembranar para a membrana de AM-3-1 a 25 °C, antes (*) e depois do ciclo aquecimento/arrefecimento. (♦) pontos experimentais, (-) ajustes lineares.

Nas figuras 5.4, 5.5 e 5.6 mostram-se os fluxos de azoto em função de ΔP a várias temperaturas (25, 50, 100 e 140°C) referentes às membranas AM-3-2, AM-3-3 e AM-3-4, respectivamente. Os resultados exibem uma curvatura pronunciada o que pode sugerir a existência de macroporos ou então a ocorrência de adsorção do N_2 na matriz. Ver-se-á mais à frente que este comportamento se deveu ao último factor.

A figura 5.7 ilustra o efeito que o tratamento térmico inicial tem sobre as membranas de AM-3-2 e AM-3-4. Ambas as membranas incrementaram as suas permeâncias a 25°C depois do ciclo de aquecimento/arrefecimento, conforme se referiu atrás, pois o fluxo de azoto aumentou para os mesmos valores de ΔP . Estes resultados podem atribuir-se à adsorção/dessorção da humidade do ar.

Para terminar esta secção pode referir-se que não foi detectada permeação de azoto com a membrana de AM-3-5. Uma explicação pode ser a obstrução dos poros por material amorfo que não chegou a cristalizar durante a síntese. Para confirmar estes resultados realizou-se uma experiência com He, por ter um diâmetro molecular inferior ao azoto. No entanto, voltou-se a não registar qualquer permeação.

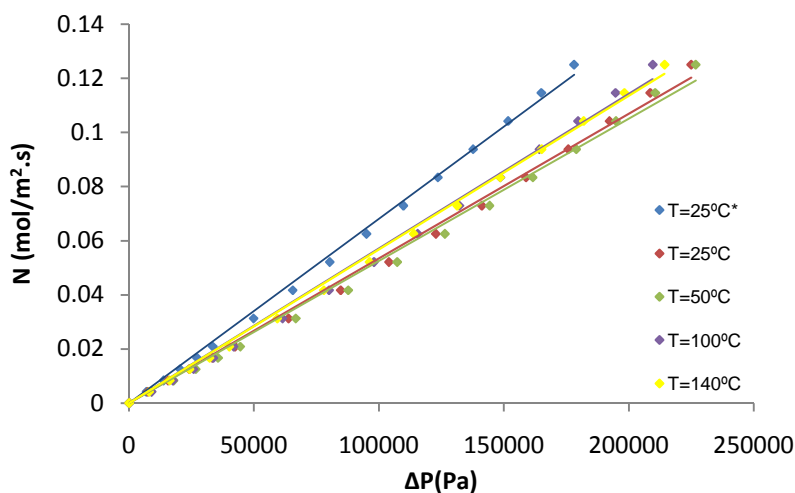


Figura 5. 4 – Fluxo de permeação do N_2 em função da diferença de pressão transmembranar para a membrana de AM-3-2 a diferentes temperaturas. (♦) pontos experimentais, (-) ajustes lineares, (*) ensaio anterior ao ciclo de aquecimento/arrefecimento.

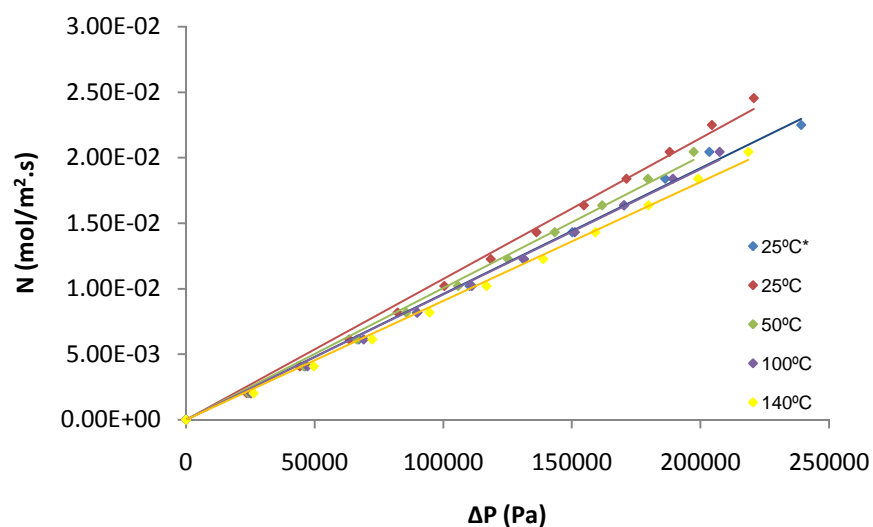


Figura 5. 5 – Fluxo de permeação do N_2 em função da diferença de pressão transmembranar para a membrana de AM-3-3 a diferentes temperaturas. (♦) pontos experimentais, (-) ajustes lineares, (*) ensaio anterior ao ciclo de aquecimento/arrefecimento.

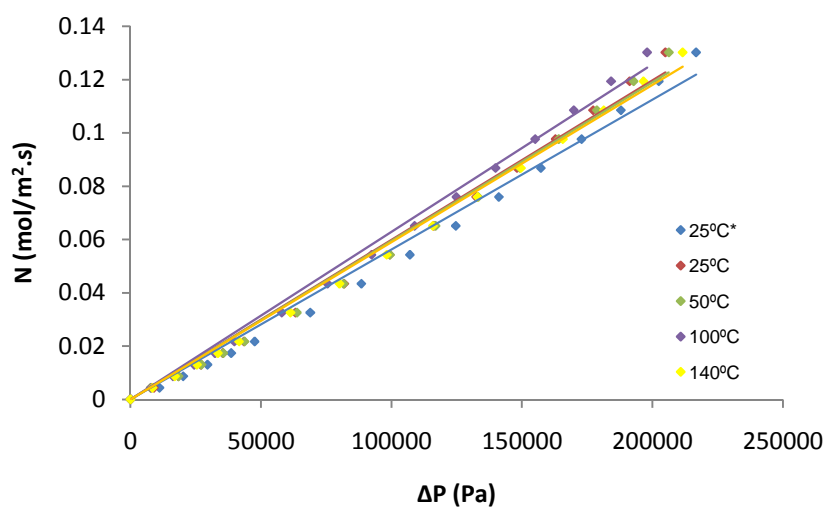


Figura 5. 6 – Fluxo de permeação do N_2 em função da diferença de pressão transmembranar para a membrana de AM-3-4 a diferentes temperaturas. (♦) pontos experimentais, (-) ajustes lineares, (*) ensaio anterior ao ciclo de aquecimento/arrefecimento.

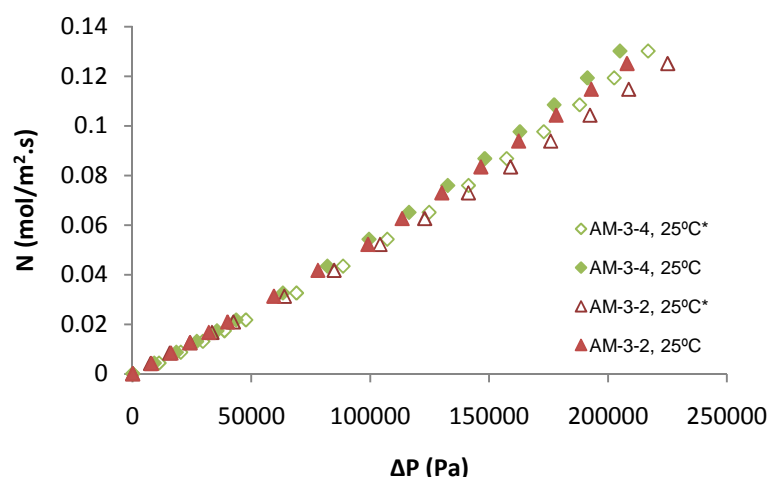


Figura 5. 7 – Fluxo de permeação do N_2 em função da diferença de pressão transmembranar para as membranas de AM-3-2 e AM-3-4 a 25°C, antes e depois do ciclo de aquecimento/arrefecimento.

5. 2. Permeação a temperatura programada

Nesta secção discutem-se os resultados obtidos dos ensaios de permeação a temperatura programada. Como veremos, foram fundamentais para identificar os mecanismos de transporte vigentes na membrana.

A figura 5.8 mostra os pontos experimentais para a membrana ETS-10-2, verificando-se que Π diminui com o aumento de T e mantém-se invariável com ΔP . Como a diferença de pressão transmembranar não afecta os resultados, pôs-se de parte a existência de macrodefeitos. Note-se que as medições a temperatura constante (ver secção anterior) sugeriam o contrário. Foi nesta altura que se detectou a já referida fuga no módulo de membranas. Relativamente ao andamento da curva com a temperatura, pelo facto de ser monótona decrescente pode concluir-se que apresenta transporte através de mesoporos (ver eq. 3.6). A possibilidade de existir difusão superficial foi afastada pelo facto de as curvas da figura 5.8 não evidenciarem o máximo característico deste comportamento. Por outro lado, a difusão gasosa activada não é o mecanismo controlante nesta gama de condições operatórias, em virtude de Π não aumentar com T .

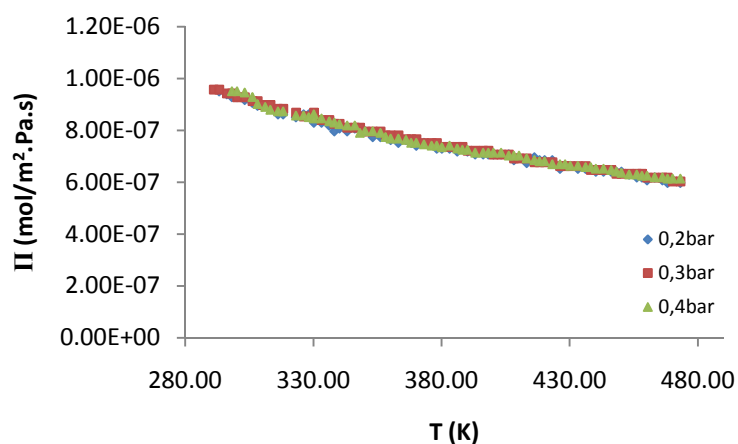


Figura 5. 8 – Permeância do N₂ em função da temperatura para a membrana ETS-10-2 a diferentes pressões.

A figura 5.9 mostra os resultados da permeação a temperatura programada para a membrana AM-3-2 às pressões de 0.2, 1 e 2 bar. Há dois aspectos que denunciam claramente a ocorrência de adsorção: i) as curvas dependem da diferença pressão e convergem com a elevação da temperatura. A separação das três curvas decorre de a concentração de azoto adsorvido no titanossilicato aumentar com ΔP , o que incrementa o fluxo na matriz sólida. Com o aumentando de T , diminui a quantidade de N₂ na membrana, pelo que o efeito da adsorção se atenua e as curvas se aproximam. ii) As curvas evidenciam um máximo com a temperatura. Como se explicou na secção 3.1.4., isto deve-se ao incremento inicial da difusividade seguido do decréscimo da carga no sólido. A figura 5.10 confirma estes resultados, uma vez que as quatro isotérmica não se encontram ordenadas segundo o valor da temperatura, mas sim de acordo com: $\Pi(100^{\circ}\text{C}) > \Pi(140^{\circ}\text{C}) > \Pi(25^{\circ}\text{C}) > \Pi(50^{\circ}\text{C})$. Pode verificar-se facilmente a correspondência com a figura 5.9.

Adicionalmente, a figura 5.9 comprova a existência de uma contribuição de Knudsen. De facto, a permeância diminui inicialmente com a temperatura para as três pressões estudadas, o que é típico deste mecanismo (ver eq. 3.6). É interessante analisar um pouco mais a figura 5.4, onde podemos concluir o mesmo: em toda a gama de pressões observa-se que o fluxo a 25°C (298.15 K) é superior ao fluxo a 50°C (323.15 K).

É importante ressaltar em relação à figura 5.9 que pelo facto de se ter terminado a experiência a 450 K não foi possível observar o ramo crescente esperado mais à direita. Tivemos que tomar esta decisão para evitar que os vedantes do módulo de membranas se degradassem por aquecimento. Todavia sabe-se que a difusão gasosa activada aumenta com T , tornando-se o mecanismo dominante a temperaturas elevadas.

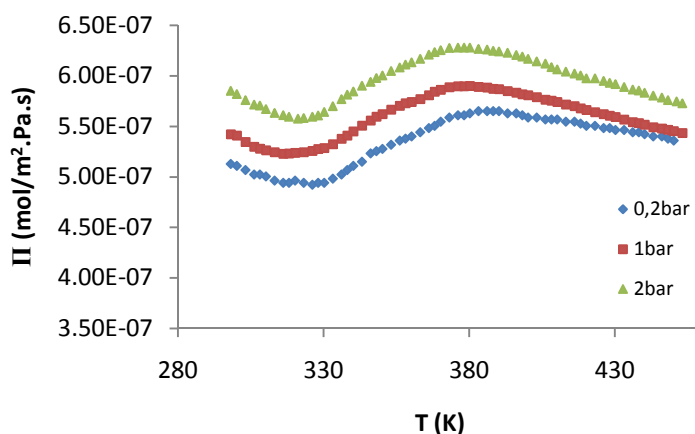


Figura 5. 9 – Permeância do N₂ em função da temperatura para a membrana AM-3-2 a diferentes pressões.

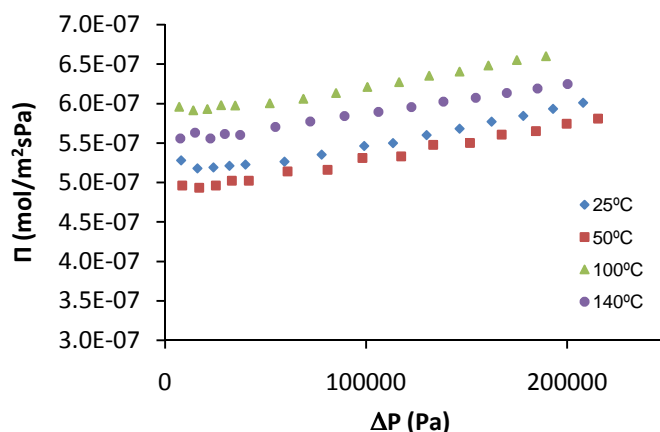


Figura 5. 10 – Permeância do N₂ em função da diferença de pressão transmembranar para a membrana AM-3-2 a diferentes temperaturas.

A tabela 5.2 contém os parâmetros otimizados para a membrana de ETS-10-2, uma vez que não exibiu difusão superficial pronunciada. As membranas de AM-3 evidenciam este mecanismo em maior ou menor extensão, pelo que não se efectuaram os respectivos ajustes. Os resultados experimentais e os calculados estão patentes na figura 5.11 e permitem concluir que: i) as contribuições viscosa e gasosa activada são desprezáveis na gama de trabalho estudada; ii) a contribuição de Knudsen é o mecanismo mais importante; iii) a difusão superficial é importante em todo o intervalo de temperatura.

Tabela 5. 2 – Parâmetros otimizados para membranas onde não foi detectada adsorção.

		Membrana	
Parâmetros		ETS-10-2	AM-3-1
Knudsen	$\frac{\varepsilon r_p}{\tau l_M}$	$2,370 \times 10^{-6}$	$4,751 \times 10^{-5}$
	$\frac{\varepsilon r_p^2}{\tau l_M}$	$4,727 \times 10^{-5}$	$4,908 \times 10^{-5}$
Difusão Superficial	$\frac{\varepsilon \rho}{\tau l_M} D_0 k_0 q_{sat}$	$1,222 \times 10^{-6}$	$1,568 \times 10^{-9}$
	$(\Delta H_a - E_D)$	$4,339 \times 10^5$	5592,6
Difusão Gasosa Activada	$\frac{\varepsilon d}{\tau l_M}$	$1,488 \times 10^{-7}$	$1,203 \times 10^{-6}$
	$E_{D,g}$	3583,4	3666,4
	Erro Relativo (%)	0,88	1,06

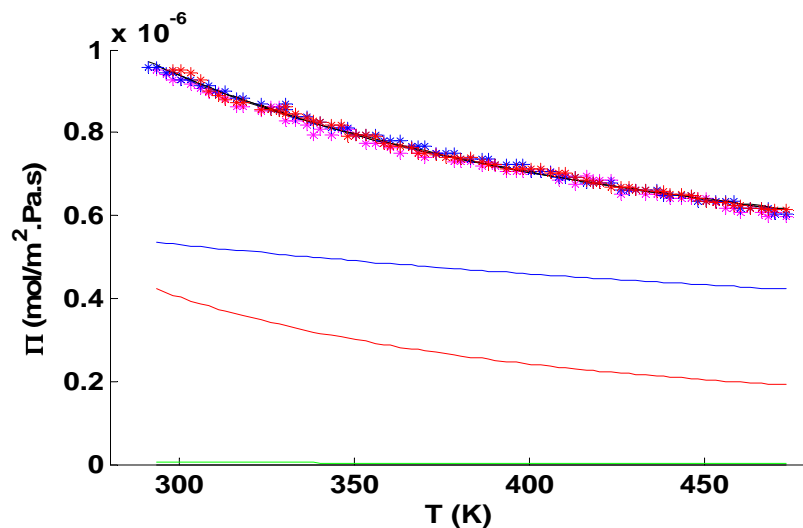


Figura 5. 11 – Permeância do N₂ em função da temperatura para a membrana ETS-10-2 e respectiva modelação: (*) Π_{exp} , (-) Π_{tot} , (-) Π_{kn} , (-) Π_s e (-) $\Pi_v + \Pi_g$.

6. Conclusões

Neste trabalho realizou-se a caracterização de novas membranas de titanossilicatos microporosos, nomeadamente duas de ETS-10 e cinco de AM-3 em suportes de α -alumina, por ensaios de permeabilidade de azoto puro. Foram efectuados estudos a temperatura fixa e a temperatura programada que permitiram estudar a influência desta variável e da pressão sobre o fluxo de permeação.

As membranas analisadas evidenciaram um carácter hidrofílico, comprovado pelo aumento do valor da permeância de N_2 (medida à temperatura de 25°C) após a realização de um ciclo de aquecimento/arrefecimento. Este tratamento permitiu eliminar compostos inicialmente adsorvidos pelas membranas, como a humidade do ar, o que originou um incremento da permeabilidade de 5.4 a 34.1%.

As permeâncias das duas membranas de ETS-10 variaram de 7.84×10^{-7} a $3.01 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$, enquanto as de AM-3 se situaram entre 9.07×10^{-8} e $1.06 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$; uma destas não produziu nenhum permeado. Por comparação com valores de referência publicados na literatura [$(1 - 10) \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$] foi possível detectar a existência de defeitos grosseiros na estrutura cristalina destas membranas de titanossilicatos. Foi o caso de duas das membranas de AM-3: numa delas, o fluxo era bastante elevado ($1.12 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$), o que denunciou uma camada cristalina demasiadamente fina sobre o suporte; na outra, o fluxo foi nulo, o que significa que todos os seus poros se encontravam bloqueados.

Os ensaios efectuados a temperatura fixa permitiram traçar curvas de fluxo de gás em função da diferença de pressão transmembrantar. À excepção de uma membrana de ETS-10, as restantes apresentavam as concavidades características da existência de macro ou mesodefeitos e/ou adsorção. No entanto, a identificação dos mecanismos envolvidos só ficou concluída depois de as experiências a temperatura programada terem sido realizadas. Estas permitiram descobrir que as membranas de AM-3 apresentavam mesoporos, pois a permeância do azoto diminuiu inicialmente com o aumento da temperatura. Este facto significou que a difusão de Knudsen contribuía para o fluxo. Por outro lado, o máximo observado nas curvas temperatura–permeância comprovou a existência de difusão

Conclusão

superficial. Importa referir que os ensaios a temperatura programada foram conduzidos até cerca de 450 K apenas, o que nos impediu de registar o aumento acentuado da permeância para temperaturas elevadas, fenómeno típico da difusão gasosa activada.

Relativamente à modelação dos dados a temperatura programada, ela foi realizada para o ETS-10 em virtude de a adsorção não ter sido detectada. Os resultados confirmaram a discussão anterior, nomeadamente que a contribuição dos fluxos viscoso e gasoso activado eram desprezáveis e que os transportes de Knudsen e superficial eram os mais importantes. Os parâmetros das equações que calculam as diferentes componentes da permeância foram ajustados aos dados experimentais e obteve-se um desvio percentual médio muito baixo: 0.88%

7. Bibliografia

- [1] A. Tavoraro, E. Drioli. Zeolite Membranes. *Advanced Materials*, 11 (12) (1999), p. 975-996
- [2] H. Strathmann, L. Giorno, E. Drioli. “An Introduction to Membrane Science and Technology”. Institute of Membrane Technology, Italy, 2006
- [3] M.P. Bernal. “Nuevos Métodos de Preparación y Caracterización de Membranas Zeolíticas Tipo MFI. Aplicación a Procesos de Separación y Reacción/Separación”. Tese de Doutorado. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías dês Medio Ambiente – Universidade de Saragoça, Espanha, 2002
- [4] M. Mulder. “Basic Principles of Membrane Technology”. Kluwer Academic Publishers, Holanda, 2ª Ed., 1996
- [5] J.D. Seader, E.J. Henley. “Separation Process Principles”. Wiley, E.U.A., 1998
- [6] W.J. Koros. “Chemical Engineering Progress”. 91 (10) (1995), p. 68-81
- [7] V. Nemanova. “Measurement of Adsorption and Transport Parameters of Hydrocarbon Isomers in MFI-membranes”. Tese de Mestrado. Universidade de Tecnologia de Lulea, Suécia, 2004
- [8] F. Jareman. “Properties and Modeling of MFI Membranes”. Tese de Doutorado. Universidade de Tecnologia de Lulea, Suécia, 2004
- [9] M. Pakizeh, M.R. Omidkhah, A. Zarringhalam. Study of mass transfer through new templated silica membranes prepared by sol–gel method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007), p. 2032 – 2042

Bibliografia

- [10] S. Ali, P. Boblak, E. Capili, S. Milidovich. "Membrane Separation and Ultrafiltration". Universidade do Illinois, Chicago
- [11] J.M. van de Graaf, F. Kapteijn, J.A. Moulijn. Permeation of Weakly Adsorbing Components Through a Silicalite-1 Membrane. *Chemical Engineering Science*, 54 (1999), p. 1081-1092
- [12] C.C. Pavel, D. Vuono, L. Catanzaro, P. Luca, N. Bilba, A. Nastro, J.B. Nagy. Synthesis and Characterization of the Microporous Titanosilicates ETS-4 and ETS-10. *Microporous and Mesoporous Materials*, 56 (2002), p. 227-239
- [13] H.P. Hsieh. "Inorganic Membranes for Separation and Reaction". Holanda, Elsevier, 1996
- [14] D.W. Breck. "Zeolite Molecular Sieves". Krieger, Malabar, 1984
- [15] A.J. Burggraaf, L. Cot. "Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology". Holanda, Elsevier Science, 1996
- [16] T. Bein, Synthesis and Applications of Molecular Sieve Layers and Membranes. *Chemistry of Materials*, 8 (1996), p. 1636-1653
- [17] V. Richard, E. Favre, D. Tondeur, A. Nijmeijer. Experimental Study of Hydrogen, Carbon Dioxide and Nitrogen Permeation Through a Microporous Silica Membrane. *Chemical Engineering Journal*, 84 (2001), p. 593-598
- [18] J. Caro, M. Noack, P. Kolsch, R. Schafer. Zeolite membranes - state of their development and perspective. *Microporous and Mesoporous Materials*, 38 (2000), p. 3-24
- [19] J.M. van de Graaf, F. Kapteijn, J.A. Moulijn. Methodological and Operational Aspects of Permeation Measurements on Silicalite-1 Membranes. *Journal of Membrane Science*, 144 (1998), p. 87-104

- [20] G. Xomeritakis, Z. Lai, M. Tsapatsis. Separation of Xylene Isomer Vapors with Oriented MFI Membranes Made by Seeded Growth. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40 (2001), p. 544-552
- [21] J. Rocha, M. Anderson. Microporous Titanosilicates and Other Novel Mixed Octahedral-Tetrahedral Framework Oxides. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2000), p. 801-818
- [22] Z. Lin, J. Rocha, A. Navajas, C. Téllez, J. Coronas, J. Santamaría. Synthesis and Characterization of Titanosilicate ETS-10 Membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 67 (2004), p. 79-86
- [23] Z. Lin, J. Rocha, P. Brandão, A. Ferreira, A.P. Esculcas, J.D. Jesus. Synthesis and Structural Characterization of Microporous Umbite, Penkvilksite, and Other Titanosilicates. *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997), p. 7114-7120
- [24] J.C. Poshusta, V.A. Tuan, J.L. Falconer, R.D. Noble. Synthesis and Permeation Properties of SAPO-34 Tubular Membranes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37 (1998), p. 3924-3929
- [25] M.P. Bernal, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría. Characterization of Zeolite Membranes by Temperature Programmed Permeation and Step Desorption. *Journal of Membrane Science*, 195 (2002), p. 125-138
- [26] L. Broeke, W. Bakker, F. Kapteijn, J.A. Moulijn. Transport and Separation Properties of a Silicalite-1 Membrane—I. Operating Conditions. *Chemical Engineering Science*, 54 (1999), p. 245-258
- [27] W. Bakker, L. Broeke, F. Kapteijn, J.A. Moulijn. Temperature Dependence of One-Component Permeation through a Silicalite-1 Membrane. *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 43 (9) (1997), p. 2203-2214

- [28] A.J. Burggraaf. Single gas permeation of thin zeolite (MFI) membranes: theory and analysis of experimental observations. *Journal of Membrane Science*, 155 (1999), p. 45-65
- [29] C.J. Gump, X. Lin, J.L. Falconer, R.D. Noble. Experimental Configuration and Adsorption Effects on the Permeation of C4 Isomers through ZSM-5 Zeolite Membranes. *Journal of Membrane Science*, 173 (2000), p. 35-52
- [30] I. Tiscornia, S. Valencia, A. Corma, C. Téllez, J. Coronas, J. Santamaría. Preparation of ITQ-29 (Al-free zeolite A) membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110 (2008), p. 303–309
- [31] O. Dede, B. Soydas, A. Çulfaz, H. Kalipçılar. “Characterization of MFI Type Zeolite Membranes Synthesized in a Flow System by Separation of Gas and Liquid Mixtures”. IZMM – 4^o Encontro Internacional de Membranas Zeolíticas, Saragoça, Espanha, 2007
- [32] J.O. Wilkes. “Fluid Mechanics for Chemical Engineers”. Prentice Hall, 3^a Ed., Nova Jersey, 1999
- [33] D. W. Breck. “Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use”. John Wiley & Sons, E.U.A., 1974

Anexo: Programa em Matlab

Neste anexo está apresentado o código do programa que foi desenvolvido em Matlab e usado na otimização dos parâmetros de cada um dos mecanismos de transporte em meio microporoso.

```
function am3_1 () % Esta função otimiza os valores da equação de fluxo
de Knudsen
close all %limpa a linha de comando do matlab antes de executar o
programa
global r m t1 perm1 ndata1 p1 f rn k

% Pontos experimentais

% AM3-1 , para p = 0,05bar

global am31exp

t1 =am31exp(:,1);
perm1 = am31exp(:,2);
ndata1 = length(t1); %número de pontos experimentais

% Definição as variáveis

r = 8.31; % (J/mol.K)
m = 0.02802; % (kg/mol)
rn = (3.64e-8)/2; % (m)
k = 1.38e-23; % (J/mol.K)
Xknu = sqrt(4.8267e-005);
Xvis = sqrt(3.9743e-005);
Xdga = [sqrt(1.2392e-009) sqrt(6000)];
Xdifs = [sqrt(1.1583e-006) 6000];

% Pressão expl
p1 = 3000; % (Pa)

%%*****

z = [Xknu Xvis Xdga Xdifs];

length (t1)
length (perm1)

%Chama a função de otimização
```


Anexos

```
options = optimset('maxfunevals',50000000);
z = fminsearch(@fobj,z);

% valores otimizados
knu = z(1)*z(1)
vis = z(2)*z(2)
dga = [z(3)*z(3) z(4)*z(4)];
dga1 = z(3)*z(3)
dga2 = z(4)*z(4)
difs = [z(5)*z(5) z(6)];
difs1 = z(5)*z(5)
difs2 = z(6)
    for i = 1:1:ndatal
        permknu1(i) = (2*knu(1))/3*((8/(pi*r*t1(i)*m))^(1/2));
        permvis1(i) = ((vis(1)*p1)/((1/(pi*rn^2)*
(m*k*t1(i)/3)^(1/2))*8))/(r*t1(i));
        permdgal(i) = (dga(1)*(8/(pi*r*t1(i)*m))^(1/2))*(exp(-
dga(2)/(r*t1(i))));
        permdifs1(i) = (difs(1)*exp(difs(2)/(r*t1(i))));
        totall(i) = permknu1(i)+permvis1(i)+permdgal(i)+
permdifs1(i);
    end

% Gerar gráfico

hold on
plot(t1,perml,'m*')
plot(t1,totall,'k-')
plot(t1,permknu1,'b-')
plot(t1,permvis1,'g-')
plot(t1,permdgal,'c-')
plot(t1,permdifs1,'r-')
hold off

ylabel ('Perm (mol/m2.Pa.s)')
xlabel ('T (K)')

%%*****

% Equações para o fluxo total

function f = fobj(z)
    global r m t1 perml ndatal p1 f rn k
    somal = 0;
    knu = z(1)*z(1);
    vis = z(2)*z(2);
    dga = [z(3)*z(3) z(4)*z(4)];
    difs = [z(5)*z(5) z(6)];
    for i = 1:1:ndatal
        permknu1(i) = (2*knu(1))/3*((8/(pi*r*t1(i)*m))^(1/2));
        permvis1(i) = ((vis(1)*p1)/((1/(pi*rn^2)*
(m*k*t1(i)/3)^(1/2))*8))/(r*t1(i));
        permdgal(i) = (dga(1)*(8/(pi*r*t1(i)*m))^(1/2))*(exp(-
dga(2)/(r*t1(i))));
        permdifs1(i) = (difs(1)*exp(difs(2)/(r*t1(i))));
        totall(i) = permknu1(i)+permvis1(i)+permdgal(i)+
permdifs1(i);
```

```
        %total de cada curva
        somal = somal+abs((total1(i)-perml(i))/perml(i));
        %soma de cada curva
    end

f = somal/71;
```